

8. 非鉄系構造材料

(1) マグネシウム合金

向井 敏司 新構造材料センター、物質・材料研究機構

1. はじめに

マグネシウムは最軽量の構造用金属材料であることから、主として軽量化が求められている携帯用電子機器部材などに採用されてきた。他方、昨年2月に京都議定書が発効したことから、CO₂ガスの低減が急務となっている。なかでも、省エネルギー・省資源や排気ガス等の環境負荷を低減するという社会的要請から、自動車などの移動構造物への適用検討が盛んになっており、その部材として採用される機会が増えてきている。マグネシウムはその密度が $1.74 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ であり、鉄と比較して約4分の1であるため、代替による軽量化効果は大変高いことが期待される。軽量化の効果として、自動車の重量を100 kg減少させることにより、約0.88 km/lの燃費向上が可能であるとされている¹⁾。自動車構造の骨組みであるホワイトボディの軽量化であれば、ULSABプロジェクト(UltraLight Steel Auto Body Project)でよく知られている高張力鋼板を用いた場合に約25%、また、アルミニウム・スペースフレームを用いた場合に約35%の軽量化が可能であるとされているが、これをマグネシウムに置き換えた場合には、約50%の軽量化が可能となる。例えば、2002年にVolkswagenが開発したマグネシウム合金フレームからなるプロトタイプ車では、ガソリン1lで約100 km走行可能な高燃費性能を示すことが実証されている²⁾。以下では、マグネシウムの適用範囲を広げるための課題と最近の研究・開発動向について紹介する。

2. マグネシウムの課題

マグネシウムの課題、すなわち、普及を阻害している主な要因として、材料のコスト高と耐食性、耐熱性、耐クリープ性、強度-延性バランス、靱性などの諸特性の低さが挙げられる。そのため、今後研

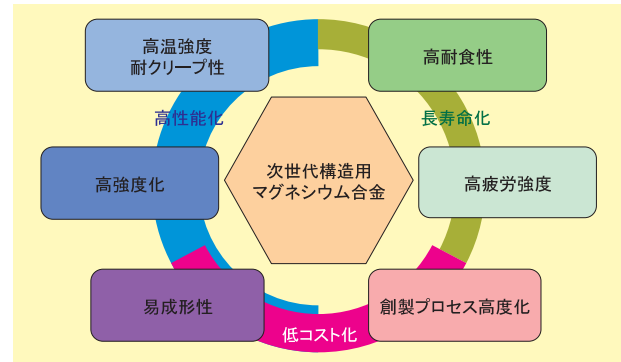


図1 マグネシウム研究開発の方向

究開発されるマグネシウム合金は図1に示すような特性改善が図られていくものと考えられる。最近の市場拡大の動きに連動して、地金コストはアルミニウムと同等になりつつあるため、これらの特性を改善することができれば、マグネシウムの適用範囲は飛躍的に拡大されることが予想される。耐食性は、近年の精製技術の進歩により、不純物の混入が低減された合金開発が進んだ結果、改善されてきている。例えば、AZ91D合金のようにADC12合金よりも耐食性に優れたものが製造されている³⁾。しかしながら、マグネシウムは実用合金中で最も電気化学的に卑な金属であるため、異種金属との接触腐食が大きな問題であることが指摘されており、直接接触を極力抑える工夫が必要である³⁾。また、マグネシウム合金はアルミニウム合金や軟鋼等と比較して、室温では延性に乏しく、プレス等の成形性が極めて悪いため、金型の肩部等で早期の破壊が容易に起こる。この難加工性はマグネシウムの結晶構造が、室温付近で活動する結晶学的すべり系が限られている六方最密構造であることに起因している⁴⁾。したがって、加工時に活動するすべり系の数を増加させることが成形性改善に向けた方策の一つとなる。

3. 研究動向

3.1 世界の研究動向

欧米ではマグネシウムの研究開発が盛んに行われてきている。特にドイツでは、環境負荷低減の観点から大型プロジェクト（SFB390）が推進され、高比強度化、耐熱性、耐クリープ性や成形性に優れたマグネシウム合金開発が推進されてきた。また、北米でもビッグスリーを中心とした USCAR コンソーシアムで5年計画大型プロジェクトの一環として、自動車構造用鋳造マグネシウム合金の開発研究が実施されている。一方で、マグネシウムの世界的生産拠点であるオーストラリア・カナダ・中国でも研究開発が盛んになっている。また、韓国でも国家レベルで研究プロジェクトが推進されている。その結果、マグネシウムに関する研究論文数は、右肩上がりで増加してきている。特に中国の研究論文数が飛躍的に伸びており、2004年以降ではトップとなった。これは、国家主導でマグネシウム地金生産に留まらず、研究開発にも精力的に取り組んでいることによるものと推察される。

研究対象の分類では、ダイカストなどを含めた、いわゆる鋳造合金が多い。しかしながら、2002年以降は、圧延、押出しや強ひずみ加工⁵⁾を含めた、いわゆる展伸合金の割合が急増しており、実成型に寄与する鋳造材料研究のみならず、将来の大型部材に対応する材料開発研究に注力され始めている傾向にある。研究課題は、展伸材研究の増加に伴う、結晶粒微細化に関するものが多い傾向にあり、合金設計では、耐熱性や高強度化に寄与する希土類元素の添加を取り扱ったもの⁶⁾の増加率が高い。また、希土類元素添加によるナノ組織形成と機械的性質に及ぼす効果に着目した研究⁷⁾の数が増加している。研究対象となる材料特性は、腐食・防食に関するものや、高温クリープの研究が多い。また、成形性や延性に関する論文のみならず、破壊、接合、疲労に関するものも増加する傾向にあり、展伸材に関する研究件数の増加に連動して、構造物の大型化や安全性向上に寄与する材料研究が増加している。一方、マグネシウム合金は押出しや圧延により展伸材とすることで、その結晶組織を微細化することが可能である。また、展伸化により高強度・高延性の両立が期待できることが報告されている⁸⁾。そこで、今後の

社会的要求を満たしつつ、その需要を増加させるためには、圧延や押出し等の一次加工プロセスの最適化と低コスト化に併せて、プレス成形等の二次成形加工技術の高度化が重要となる。例えば、板材の低コスト化であれば、双ロールキャストイングにより、溶湯から直接板材を製造することが検討されている⁹⁾。

3.2 国内の研究動向

国内でもマグネシウムの研究は活性化されている。研究の動向としては、前述のような世界各国で推進されている研究内容と同様である。国家プロジェクトや地域コンソーシアムによるプロジェクト20件程度が各地で実施されている。大規模プロジェクトの例として、平成15年度より、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）産業技術研究開発関連事業では「次世代航空機用構造部材創製・加工技術開発」により、航空機構造部材としての耐食性・強度を満足するマグネシウム合金の開発と特性を満足した安全な製造プロセスの開発を目標として研究開発が推進されている。他方、平成16年度より、NEDO地球温暖化防止新技術プログラムでは「SF₆フリー高機能発現マグネシウム合金組織制御技術開発プロジェクト」により、実用合金（AZ, AM系）にCaを添加し、地球温暖化係数の高い防燃ガス（SF₆）を使用しない溶解・精錬・凝固プロセスの開発と成形品の機械的性質をアルミニウム合金同等レベルに高める最適成形加工プロセスの開発が推進されている。また、平成18年度より、NEDO革新的部材産業創出プログラム/新産業創出高度部材基盤技術開発の一環として「マグネシウム鍛造部材技術開発プロジェクト」が開始され、マグネシウム合金の疲労強度などを飛躍的に引き上げる鍛造合金の研究開発が推進されている。

3.3 今後の展望

2004年夏にBMWがマグネシウム合金を外殻構造材料とした6気筒エンジンブロックを発表したことから、高温強度・耐クリープ性に優れた新合金開発研究がこれからも増加するものと考えられる。また、2002年頃から盛んに研究されてきている双ロールキャストイングのように、量産化による展伸材の低コスト化に寄与する素材開発も今後の増加が

期待される。さらに、合金設計では希土類元素を用いた新合金開発が増加していることから、今後は分散状態を最適化するためのナノ組織制御やナノ組織解析に関する研究も増加することが推察される。また、要求性能とコストに見合った合金開発、特に希土類元素を極力含まない高性能合金開発¹⁰⁾も世界的に推進されるものと予測される。他方、マグネシウム合金を溶融させた状態で型に鋳込むダイカストや、半溶融状態で液相の流動性を利用して成型するチクソモルディングでは、防燃ガスとしてSF₆が用いられることが多い。しかしながら、SF₆は地球温暖化効果が極めて高いため、代替ガス開発などが急務として研究が進められている。

3.4 NIMS の現状

以上のような研究動勢と今後の展望をふまえ、NIMSでは、原子レベル・ナノオーダーからマグネシウム合金を見直し、従来取り組まれてこなかったナノ組織構造を制御した合金の開発に取り組んでいる。ここでは、適用範囲の拡大に貢献するための、(1)機械的性能である強度・延性・耐衝撃性、(2)形状付与性能である成形性、(3)耐久性能であるクリープ強度・疲労強度、といった諸性能改善に寄与する材料モデルの創製に取り組んでいる。その一環として、室温付近の変形異方性を等方に近づけるための材料因子について系統的に調査している。異方性低減のための手段として、すべり系を増やすこと、ならびに粒界塑性変形の寄与率を増加させることを選択し、ナノ・ミクロの階層的組織制御である「ナノボール状化技術」の開発に取り組んでいる。すなわち、素材加工プロセスによる組織制御として、(i)マクロレベルの結晶方位分布の制御、(ii)サブミクロン・オーダーに至る結晶粒サイズ制御、(iii)ナノ・オーダー析出物の形態と分布制御(図2)、(iv)結晶粒界近傍の他元素配置およびクラスタの構成原子配置(図3)について研究を進めている¹¹⁾。特に(iv)の取り組みは、磁性材料センター・ナノ組織解析グループとの共同研究により、3次元アトムプローブを用いた原子マッピング解析を進めている。組織制御によるアウトカムの一例として、結晶粒微細化と同時にナノ強化粒子の球状化と均一分散を図ることで、図4に示すような強度-靱性バランスが改善可能であることがわかってきている¹²⁻¹⁵⁾。その

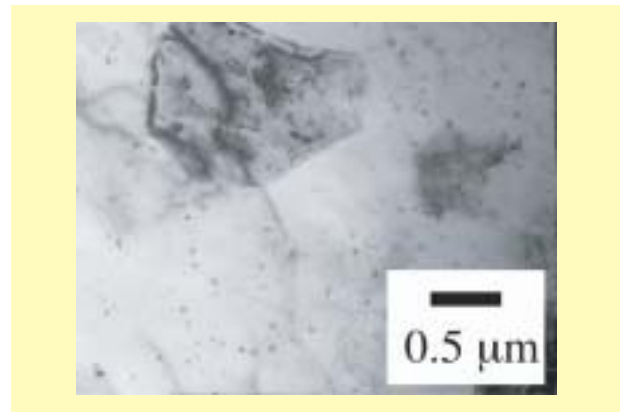


図2 球状ナノ粒子分散マグネシウム合金の組織例 (Mg-Ca-Zn合金)

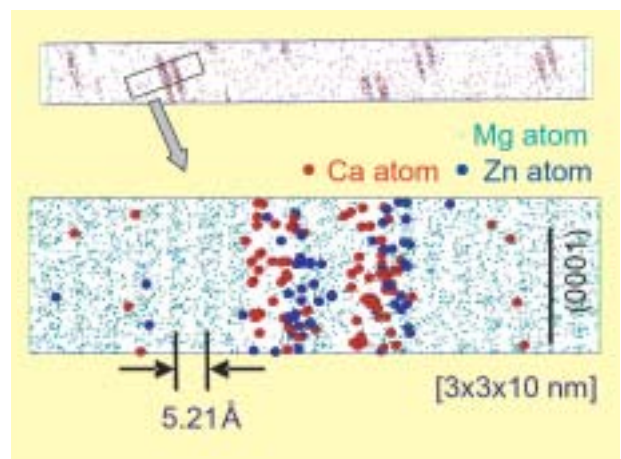


図3 高強度 Mg-Zn-Ca合金のナノクラスタ構造と構成原子マッピングの例

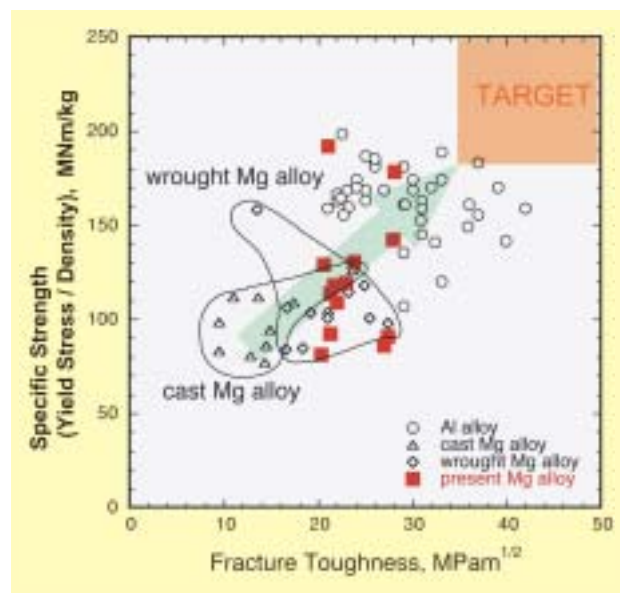


図4 マグネシウム合金における比強度(降伏応力/密度)-破壊靱性値バランスの改善例。TARGETは競合材料である高強度アルミニウム合金に匹敵する領域を示す。

他、研究成果スピノフの一例として、「ナノボール状化技術」を活用した「生体吸収性合金」開発を生体材料センター医療応用技術グループとの共同研究で実施している。(本誌の金属系生体材料、pp. 247-249を参照)

4. まとめ

マグネシウムはアルミニウムと同程度の開発歴を有するが、疲労強度や耐食性の低さなどが原因で研究開発が限られてきた。しかしながら、昨今の環境負荷低減に対する社会的要請から、2000年以降では自動車材料としての開発研究が盛んになってきている。精製後のマグネシウムは、溶解および還元のエネルギーが鉄やアルミニウムなどと比較して低いため、リサイクルに有利な材料であるといえる。したがって、今後の需要増加にともなうリサイクルの好循環がマグネシウムのトータルライフコストを効果的に下げ、排気ガス低減との相乗効果により、環境に優しい素材になるものと考えられる。また、素材改良による高付加価値、例えば、高強度・易成形性・振動吸収性などの付与により、さらなる適用範囲の拡大が期待される。

引用文献

- 1) 原田幸明、井島清：まてりあ **43**(2004)269.
- 2) <http://www.volkswagen.co.jp/newa/archive2002/2002-0416a.html>.
- 3) 例えば、マグネシウム技術便覧．日本マグネシウム協会編．カロス出版、東京、2000、p.311.
- 4) H. Yoshinaga and R. Horiuchi: Trans. JIM **5**(1964)14.
- 5) S. R. Agnew, P. Mehrotra, T. M. Lillo, G. M. Stoica and P. K. Liaw: Acta Mater. **53**(2005)3135.
- 6) I. A. Anuanwu, Y. Gokan, A. Suzuki, S. Kamado, Y. Kojima, S. Takeda and T. Ishida: Mater. Sci. Eng. **A 380**(2004)93.
- 7) S. Yoshimoto, M. Yamasaki and Y. Kawamura: Mater. Trans. **47**(2006)959.
- 8) J. Swiostek, J. Göken, D. Letzig and K. U. Kainer: Mater. Sci. Eng. **A 424**(2006)223.
- 9) S. S. Park, J. G. Lee and N. J. Kim: Trans. Indian Inst. Met. **58**(2005)687.
- 10) X. Gao, S. M. Zhu, B. C. Muddle and J. F. Nie: Scripta Mater. **53**(2005)1321.
- 11) J. C. Oh, T. Ohkubo, T. Mukai and K. Hono: Scripta Mater. **53**(2005)675.
- 12) H. Somekawa and T. Mukai: Scripta Mater. **53**(2005)1059.
- 13) H. Somekawa and T. Mukai: Scripta Mater. **54**(2006)633.
- 14) H. Somekawa, A. Singh and T. Mukai: Philo. Mag. Lett. **86**(2006)195.
- 15) H. Somekawa and T. Mukai: Mater. Trans. **47**(2006)995.

8. 非鉄系構造材料 (2) チタン合金

萩原 益夫 新構造材料センター、物質・材料研究機構

1. はじめに

チタンの研究・技術開発、生産は米国、日本、英国、フランス、ドイツ、CIS（旧ソビエト連邦独立国家共同体：ロシア・ウクライナなど11箇国）、中国が主導している。過去10年位の全体的傾向では、米国は主としてチタンの低コスト化を意識した新しい製造・加工技術の開発に重点を置いており、一方日本は、従来の組成系とは異なる構造用途及び機能用途の合金開発が活発である。CISのチタン市場は未開発であり、年間出荷量は4,000～5,000トンで低迷している。VSMPOのような大企業はチタン製品をエアバス社に売り込むなど海外志向が強く、国内市場には関心が薄い。但し高強度チタン合金の開発は活発である。中国での需要増はここ数年著しいものがある。2004年の展伸材の生産量9,242トンである。内需だけに限っていうと、日本での需要を上回っていると予測されている。中国の研究・技術開発の現状は、率直なところ米国・日本の後追いという感じがするが、チタン関連の研究者・技術者の数は日本よりも圧倒的に多く、それ故に研究、開発ともいづれ量から質への転換がなされ、高品質・安価なチタン製品が世界に出回ると予測される。英国、フランス、ドイツの研究は、不活発とはいわないが

研究の数の上で日米に遅れを取る。

本稿ではチタン先進国である米国及び日本の研究・技術開発の動向に焦点を絞る。なお現行のクロール法に替わる新しい精錬法に関する研究は、現在のホットな話題であり、全世界的規模で活発に行われている。そこでこの新精錬法についても世界の研究の現状を触れてみたい。

2. 米国におけるチタンに係わる研究開発

アメリカでは2001年の同時多発テロ、イラク戦争に起因した航空機需要の低迷に伴い、図1に示すようにチタン材の出荷は低迷していたが、2004年頃から民間機、軍用機の生産回復に伴い大幅な増加に転じた¹⁾。航空機生産は2005年の600機を底に2010年には900機まで増大すると予測されている。B787、B777には多量のチタン材料が使用されており（B787：19%、B-777：11%）このような新型機材の生産増加がチタンの需要増に大きく寄与している。

米国では、合金開発よりもチタンの低コスト化を目的としたプロセス開発が積極的に行われている。このような背景として、軍が地上戦闘車両、兵器の高性能化、軽量化を意図してチタンの使用に積極的

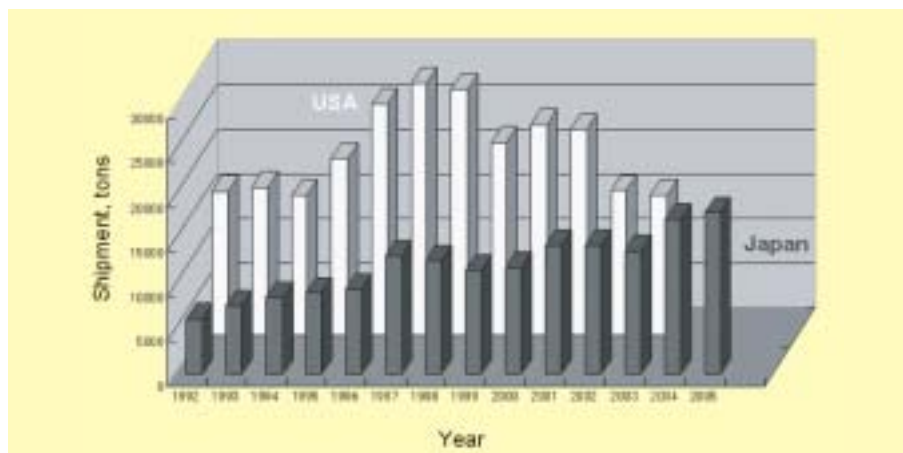


図1 日本及び米国のチタン展伸材の国別出荷量の推移¹⁾

であること、自動車にチタンが搭載される機運が高まってきたこと、などが上げられ、このような大量使用の前提としてチタンの値段をどうしても下げる必要に迫られているからである。現在米国政府の援助のもとに大々的に行っている低コスト化のための技術開発プロジェクトは、筆者の知る限りでは、1) 一回溶解プロセス (Single melt process)、2) 加工性改善及び特性改善のためのボロン添加、3) 新しいスポンジ/粉末製造プロセスの三つが上げられる。

2.1 一回溶解プロセス (Single melt process)^{2,4)}

チタンの溶解には VAR (Vacuum Arc Remelting) 溶解が一般的であるが、これとは別に水冷銅鑄型を用いプラズマを熱源とした PAM (Plasma Arc Melting) 溶解と水冷銅鑄型を用い電子ビームを熱源とした EBM (Electron Beam Melting) 溶解とがある。後の二つの溶解手法は、鑄造インゴット中に HDI (高密度介在物) や硬アルファ粒子が混入することを防げるという利点がある。航空機エンジンのローターなどのように疲労が問題となる用途ではこれらの介在物の混入は是非とも避けなければならず、そのため GE 航空機エンジンでは、溶解メーカーに対して PAM あるいは EBM 溶解を行うことを要求している。実際には、更に安全を期すために、PAM 鑄塊あるいは EBM 鑄塊を電極として用い、VAR 溶解を行ってチタン合金鑄塊を得ている。このような溶解手法を PAM+VAR 及び EBM+VAR 溶解と称している。

ところが最近、PAM 溶解あるいは EBM 溶解一回だけ (Single melt process) でミル製品を製造する試みがなされている。PAM 溶解あるいは EBM 溶解では、VAR 溶解と比較して、スクラップ材とか切り屑といった値段の安い原材料を使えるという柔軟性がある。また従来の VAR 法の製造工程は、(スポンジチタン+スクラップ) 電極製造 一次 VAR 溶解 二次 VAR 溶解 ダイ鍛造 GFM 鍛造 圧延 棒という工程を経るのに対して、Single melt process では (スポンジチタン+スクラップ+切り屑) PAM 溶解あるいは EBM 溶解 溶湯を直方体の鑄型あるいは円筒状の鑄型に流し込むことによるスラブの直接製造 圧延 棒という製造工程であり、製造工程は大幅に短縮されている。このような

工程短縮、更には歩留まりの向上などで大幅なコスト低下が図れる。VAR 鑄塊の大きさは直径が 762 mm から 916 mm が普通であるが、本 Single melt process では、現状では、幅 860 mm、長さ 1420 mm の大きさの直方体スラブあるいは直径が 13 mm から 762 mm の円柱状鑄塊の製造が可能となっている。

問題は製品の品質であるが、物理冶金及び品質の両方とも例えば AMS4911 (化学成分規格) 及び AMS4928 (引張り性質規格) を満足しており、VAR 鑄塊から製造した部材のそれらと同等である。また AMSG7 委員会では、Single melt 鑄塊から製造した板材に関して AMS6945 規格を制定した。

Single melt 材の用途は、現在は武器及び商業用途である。ボーイング社及びエアバス社は、この Single melt 材を自社航空機に搭載すべく検討中である。数年後には、軍用及び商業用航空機の両方に本 Single melt 材は使われるのではないかと予測されている。

2.2 加工性改善及び特性改善のためのボロン添加⁵⁾

チタンに対するボロン添加の影響に関する研究はかつては日本が中心的な役割を果たしていた。豊田中央研究所 (豊田中研) の斉藤を中心とするグループの自動車排気バルブ用 TiB 強化チタン合金の開発、金属材料技術研究所の萩原らのグループの TiB 強化高温用チタン合金の開発である。これらの合金は素粉末混合法で製造するものであるが、本手法による部材製造の目的は、製造コストの低下を図るといよりもむしろ特性の向上に力点が置かれていた。実際に、剛性、引張り、疲労、クリープ特性などの多くの特性は TiB の分散により向上することを確認している。

米国空軍材料研究所では、このボロン添加のメリットを「金属組織の微細化による鍛造工程の簡略化」の視点から捉え、「ボロン添加による低コスト部材の製造」を目的とした大規模なプロジェクトを 2003 年から 4 年間の計画で開始した。オハイオ大学、GE Global Research Center、デイトン大学、Crucible Research, RMI などが参加している。

VAR 鑄塊の金属組織は、柱状凝固組織を示し (結晶粒径は 10mm 以上に粗大化する場合もある) また合金元素の偏析も有り、金属組織、合金元素分

布は極めて不均質である。そのため VAR 鋳塊の鍛造では、鋳造凝固組織の破壊のためにまず鋳塊に変形を与え (β -Upset と称している)、次に、 β 相単相域で熱間鍛造処理を施し、所定の形状の角材あるいは丸棒に仕上げている (β -Working と称している)。その後 $\alpha + \beta$ 二相域で加工熱処理等を行い、所望の機械的特性を持った部材の製造を行う。 β -Upset と β -Working とを併せて Ingot breakdown と称しているが、この二つの処理は部材の製造コストを押し上げる大きな要因となっている。

微量のボロンを含む合金鋳塊では、微細に析出した TiB の結晶粒界のピン留め作用のために、結晶粒径が微細化した均質な金属組織が得られる。結晶粒径のボロン量に依存するが Ti-6Al-4V 合金では 0.1 重量%の添加により 200 μm 程度にまで微細化する。これ以上のボロンを添加しても結晶粒径はこの大きさを維持したままである。この程度まで結晶粒が微細化すると成分元素の偏析の影響も無視でき、合金鋳塊に Ingot breakdown を施すこと無しに、直接 $\alpha + \beta$ 二相域で加工熱処理等を行うことが可能となる。Ingot breakdown が省略できると 16 時間の作業時間が省かれ、それにより \$13 / lb のコスト低下が図れるとのことである。

なお本プロジェクトの研究者たちは、結晶粒径が最も小さくなるボロン添加量を臨界ボロン量と定義し、ボロン添加をこの量以下に抑えた合金を Boron-modified alloy と称している。合金によらずこの臨界量は約 0.1 重量%であるが、結晶粒の微細化の程度は合金により異なる。Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-Si 合金及び CP Ti で粒径は約 80 μm である。ボロン添加量が臨界量以上の合金では、多数の TiB が存在することになる。このような TiB の存在により機械的特性の多くは向上するので TiB 粒子強化複合材料と呼んで Boron-modified alloy と区別している。本プロジェクトでは、実は、この TiB 粒子強化複合材料も採り上げているが、この分野の研究は、前述のように日本の方が遙かに進んでいるので、その内容の紹介は省略する。

本プロジェクトの中では、本微細粒チタン合金を用いて、超塑性を利用した部材の製造、圧延、鍛造による部材の製造、鋳造によるニアネットシェイプ部材の製造などを行い、最適加工パラメータを算定するとともに部材の機械的特性の評価も行ってい

る。

本プロジェクトの中間報告会的な意味合いのある「A Workshop on Titanium Alloy Modified with Boron」と題した Workshop が 2005 年 10 月に米国オハイオ州 Dayton で開催された。参加者は 63 名であり、全部で 28 件の招待講演がなされた。日本からは、豊田中研齊藤、NIMS の萩原及び江村が招待講演を行った。

2.3 合金開発⁶⁾

合金開発においても低コスト化がキーワードである。Timet 社では、自動車排気バルブ及び二輪車マフラー用途に Ti-Fe-Si 系合金を開発した (TIMETAL XT と称している)、CP Ti あるいは Ti-3Al-2.5V と比較して、耐酸化性、600 位までの強度は大幅に優れている。また切削性、耐摩耗性に優れた合金として TIMETAL 54M なる合金を開発したが、組成、特性等の詳細は不明である。

3. 日本におけるチタンに係わる研究開発

日本でのチタンの出荷は、好況と低迷の凸凹はあるものの、ここ 10 年程の間は全体的に見て右肩上がりに順調に推移してきた (図 1)。近年の民間航空機需要の回復、自動車用途の拡大、中国向け輸出の急増などで 2005 年のチタン展伸材の出荷量は 18,147 トンにまで急激に増加した¹⁾。2009 年の出荷量は 3 万トンに達すると予想されている。日本のこのような高い合金開発力、技術力を今後も維持し、更に発展させるためには、新たな合金需要の出現が不可欠であるが、ここ数年、日本でのチタン合金需要が大幅に増大することを予期させるような新しい動きが出てきた。具体的には、1) 日本でも航空機開発の計画が複数存在する。新型航空機ほどチタン合金の使用量は増加の傾向にあり、従って日本発の航空機にも多量のチタンが使用されると期待される。2) 普通乗用車にチタン部品を搭載する試み (トヨタ、VW など)。特に VW はサスペンションコイルに β 型チタン合金の適用を試みている。3) 高齢化社会の到来を反映して人工骨などの生体代替材料や医療・福祉機器へのチタンの適用の動きである。

このような新たな動きに対応するかのように、日

本ではここ数年来、バブル期以前の研究とは内容を異にする新しい合金開発活動が活発に行われるようになってきた。そこでこれらの今後の進展が期待される研究^{7,8)}の中から代表例を以下に紹介する。

3.1 高強度、低弾性率、超弾性、高塑性変形能合金

豊田中研の斉藤らが中心となり本合金（ゴムメタルと称している）の開発及び特性出現の機構の解明に取り組んでいる。本合金は基本的には $Ti_3(Nb, Ta, V) + (Zr + Hf) + O$ と表示される体心立方構造を有する合金である。本合金の低ヤング率（40GPa）は、組成平均の荷電子数 e/a 比が約 4.24、DV-X α クラスター法による結合次数 B_0 が約 2.87、Md 値が約 2.45eV に対応した組成のときに生じる。ただし組成を定めただけではゴムメタルの特性は発現しない。このような組成の合金に強冷間加工を加えることにより優れた特性が発現する。その他のゴムメタルの特徴は以下のようである。弾性変形能が 2.5% と超弾性的な性質を有する、フックの法則に従わず、ヒステリシスのない非線形的な弾性変形挙動を示す、酸素量の増加によって強度は著しく増加するが、従来のチタン合金のように脆化はしない、低温時効によって強度は容易に上昇し、高酸素材ではチタン合金の中で最高の引張り強さ（2,000MPa 以上）に達し、しかも延性を維持している、室温以下の温度で強加工を施しても全く加工硬化を示さず、99.9% 以上の超塑性的な冷間加工性を有する。

3.2 生体用途の高強度、低弾性率合金

生体用途のチタン合金では、その組成中に人体に為害作用を示す元素（例えば Al, Ni, V など）を含まないことが必要である。また荷重伝達等価性を保つためには人工骨用のチタン合金のヤング率は人骨のそれ（約 40 GPa）に限りなく等しいことが必要である。

体心立方相（bcc 相）を主体とした β 型チタン合金はそのヤング率が α 型や $\alpha + \beta$ 型合金と比較して低いので、生体用途に適している。 β 型チタン合金では高加工率での冷間加工が可能であるので、弾性率を低くしたままで強度を増大させるには溶体化し冷間加工を施せばよい。東北大学新家らは Ti-

29Nb-13Ta-4.4Zr なる組成の合金を提案した。本合金にスウェーピングによる冷間加工を施すと、加工率の増大とともに 0.2% 耐力、引張り強さは増加し、84% 程度の加工率では Ti-6Al-4V ELI と同程度の強度に達した。また加工率を増大させてもほぼ一定の高延性値を維持した。本合金では、細胞毒性、生体親和性、骨吸収・骨融合などの特性も良好である。

3.3 生体・医療機器用途の Ni フリー型形状記憶チタン合金

形状記憶合金の用途が医療分野で拡大している。代表的形状記憶合金として Ni-Ti 合金が存在するが、人体に為害作用のある Ni を含むため用途は歯矯正用ワイヤーなどに限定されている。そのため本合金ほどの形状記憶特性及び超弾性特性を有しかつ生体安全性の高い形状記憶合金の開発が強く望まれている。

筑波大学宮崎ら、東京工業大学細田ら、熊本大学西田らは、今までに、Ti-Nb 系、Ti-Mo 系、Ti-Ta 系などの形状記憶効果を示す合金系を見出してきた。これらはいずれも β 型のチタン合金であり、90% 以上の冷間加工が可能である。今後の進展が期待される合金群である。

また TiPd 及び TiNi-TiPd 疑二元合金、TiNi に Zr や Hf を添加した合金のように、80 以上の高温領域で動作可能な形状記憶合金の開発も活発化しつつある。

3.4 低廉元素のみから構成されるチタン合金

チタン合金の低コスト化の試みの一つとして、V のような高価格な元素を含まず、Al、Cr、Fe のような低廉元素のみからなる合金の開発がなされている。関西大学池田らは福祉機器用途の低廉チタン合金として Ti-Fe-Cr(-Al) 系合金の開発を試みている。Fe、Cr の添加のために安価なフェロクロムを用いた。また鉄が含まれていることから低廉な低品位スポンジチタンの使用が可能となり、さらに低廉化できる。Ti-4.3Fe-7.1Cr(-Al) 合金では、引張り強さ：1,000~1,200 MPa、絞り：50~60% という良好な結果が得られている。

また神戸製鋼所、新日本製鐵では、二輪車マフラー用合金として、Ti-Al 系、Ti-Cu 系低廉合金の開発を行った。

3.5 NIMS の現状

3.5.1 高強度、高靱性チタン合金

既存のニア α 型の耐熱チタン合金の使用温度は 600 が限界である。また γ -TiAl はその使用上限温度は 850 程度とされているものの、延性、破壊靱性値が大幅に低いという欠陥を抱えている。このように、現状では、600 以上で使用可能な軽量耐熱材料が不在である。

Ti₂AlNb (斜方晶の結晶構造を持つことから O 相と呼ばれている) は今から 15 年ほど前に発見されたチタン系の化合物相であり、 γ -TiAl と比較して延性、破壊靱性に優れていることから高信頼性の新しいタイプの軽量高強度材料として注目されている。NIMS の萩原らは、より高温特性の優れた O 相基合金の開発を目的に組成制御、金属組織制御、ナノ寸法 TiB 粒子強化を体系的に行っている。Ti-22Al-20Nb-2W、Ti-22Al-12.5Nb-2Cr-2W 及び Ti-22Al-11Nb-1Fe-2Mo では、既存の O 相基合金と比較して、クリープ特性は大幅に向上していることが判明した。

3.5.2 高耐食性高強度チタン合金

従来、耐食性が要求される用途分野では、Ru あるいは Pd といった地球資源的に将来の安定供給が望めない高価な貴金属を含んでいる α 型のチタン合金が使用されている。従って、貴重金属資源節約あるいは資源循環という社会的要請に対応した高耐食性の高強度チタン合金の開発が望まれている。

β 型合金は、溶体化処理後の時効処理により 1,000 ~ 1,500 MPa の引張り強さを達成することが可能である。そこで本研究では、Mo 添加 β 型 Ti 合金を対象に、組成制御、析出物形態制御により高強度化を達成し、また高強度化に伴う耐すきま腐食特性、表面被膜の耐衝撃特性・原子濃化状態などの変化を解析し、高耐食性高強度ベータ型チタン合金という新しい範疇の構造用チタン合金の開発を行っている。

4 . 新しいスポンジ / 粉末製造プロセス^{9, 10)}

チタンの値段が高くなる要因はいくつもあるが、その内の一つが製錬工程での高コストである。現行

の精錬法であるクロール法は酸化チタン (TiO₂) を一旦 TiCl₄ に転換し、これを Mg で還元して純チタン (その形態からスポンジと称している) を得るものである。非常に高品質な純チタンを製造できるが、TiCl₄ に転換するなど製造工程が幾つもあること、バッチ式であることなどからその値段は極めて高いものとなる (1kg 当たり約 3,000 円である)。

このようなことから低廉なスポンジチタン / 粉末が製造可能な新しい精錬法に関する研究が過去より積極的に行われており、現在に至るまで、20 種類 (一説には 25 種類) の新しい精錬法が提案され、研究されている。

最近ケンブリッジ大学の Fray らの研究グループは、TiO₂ を焼結し電極として成形後、これを熔融 CaCl₂ 中に浸漬し電解により粉末状の金属 Ti を得るという直接還元プロセスの開発を行っている (FFC 法と呼ばれる)。クロール法と比較して 50 % 超のコスト低下が見込まれている。この研究を契機に各国において FFC の研究が盛んとなり、米国では 2003 年より DARPA の資金援助のもと Timet 社が主幹事となり、また GE 航空機エンジン、P&W、United Defense、ケンブリッジ大学、カリフォルニア大学パークレー校も参加し、商業化を目指した研究を行っている。英国では FFC 法の実用化を目的に British Titanium という会社が設立された。英国 QinetiQ 及びオーストラリアの BHP Biliton も FFC 法の開発を鋭意進めている。

米国では FFC 法の他にも、MER 複合陽極プロセス (TiO₂ の陽極還元、MER 社)、SRI プロセス (TiCl₄ の流動層水素還元、SRI インターナショナル社)、Armstrong プロセス (TiCl₄ 蒸気の液体 Na 還元)、プラズマクエンチプロセス (TiCl₄ プラズマの水素還元、アイダホチタンテクノロジー社)、メカノケミカルプロセス (液体 TiCl₄ のボールミル中での Mg または Ca 還元) の 5 種類の精錬法が DARPA などの資金援助のもとで研究開発中である。

日本でもチタンの新精錬法に関する研究は盛んである。FFC の実用化を目的に、日本チタン協会が中心となり、国家プロジェクト「高機能チタン合金創製プロセス開発プロジェクト」が経済産業省の助成を得て平成 17 年度より 4 年間の計画で開始した。また京都大学小野、鈴木らは OS 法と呼ばれるプロセスを、東京大学岡部は導電体を介した反応を利用

するプロセスを開発中である。また豊橋技術科学大学竹中らは、直流エレクトロスラグ溶解法を利用し酸化チタンをチタンの融点以上の温度で還元するという新精錬プロセスを検討している。

5. おわりに

チタンの低コスト化は昔からの宿題であったが、本文で述べたように、ここに来て新しい精錬法の開発、鍛造工程の短縮化を可能にする金属組織制御手法の出現、Single melt 技法の開発のように、大幅な製造コストの低減が可能な新プロセスの研究が世界的な規模で行われるようになってきた。新精錬法はまだ実験室規模の開発初期段階に留まっているが、後の二つのプロセスは既に商業化の段階にある。これらの低コスト化技術が完成の域に達しあるいはより一層高効率化し、チタン製品のより一層の低コスト化に結びつくことを期待する。

日本でも格段に優れた機械的特性も持つ合金、生体・福祉機器用途の合金、航空機・自動車向けの合金、というように高付加価値合金の開発研究が数多く出現してきた。汎用用途の低コスト組成の合金開発も米国と同様に活発である。

このように最近の国内外のチタンを巡っては、製造プロセス及び合金開発の両面から新しい展開が図られている。このような努力が今後も継続して行われ、安価でかつ高性能なチタン製品が世界的規模で広範囲に普及していくことを期待する。

引用文献

- 1) 日本鉄鋼協会：「体心立方系チタン合金の新しい展開」研究会成果報告会概要集(2005年3月)
- 2) D. Li, F. Welter, B. Martin, R. Addison, P. Russo and O. Yu: Proc. 10th World Conf. Titanium, Hamburg, 2003, p. 329.
- 3) J. R. Wood: J. Metals 2(2002)56.
- 4) O. Yu: Rare Metal Mat. Eng. 2(2006)21.
- 5) AFRL：「A Workshop on Titanium Alloys Modified with Boron, Dayton」概要集(2005年10月).
- 6) S. P. Fox: Rare Metal Mat. Eng. 2(2006)64.
- 7) 軽金属学会 73 回シンポジウム「チタンの最新技術と商品への展開」概要集(2004年2月).
- 8) 日本金属学会セミナー「チタン合金の研究・開発の最前線」(2004年8月).
- 9) E. H. Kraft: Summary of Emerging Titanium Cost Reduction Technologies, Subcontract 4000023694, Oak Ridge: DOE and Oak Ridge National Laboratory, 2003.
- 10) 山口誠、山口雅恵、鈴木亮輔：チタン 54(2006)78.

8. 非鉄系構造材料

(3) 非鉄系構造材料の高精度ナノスケール腐食挙動解析と耐食性制御

篠原 正 材料信頼性センター、物質・材料研究機構

1. はじめに

非鉄金属材料は、軽量性や熱伝導性などの特性を活かした構造材料として使われており、わずかな腐食劣化でもその特性に影響を与える場合がある。これらの材料の多くは大気環境中で使われることが多く、腐食は薄い水膜下で進む。大気腐食のような金属材料の耐食性を評価する場合、一般的には実環境中での暴露試験が行われている。しかし、試験結果として得られる腐食度、侵食度あるいは最大侵食深さは、暴露期間全体にわたる腐食の累積として得られるものである。実際には、腐食は、高湿度下での結露時などのぬれ期間に成長し、乾き期間には停止する。このため、腐食挙動は、金属全体が常に水溶液と接している没水環境中とは異なる。したがって、種々の環境条件下(温度、湿度、付着物の種類や量、腐食性ガス濃度など)での腐食挙動を把握したり、腐食挙動の実時間測定が必要となる。しかしながら、大気中においては、電流経路を確保することが難しく、従来のような電気化学的手法の適用が困難であるとされてきた。近年、これを克服するための多くの測定手法が提案され、腐食挙動の解析あるいはモニタリングに適用されるようになってきた。

2. 研究動向

2.1 平均的な腐食挙動の評価

大気環境中での腐食の多くは表面全体にわたってほぼ均一に進む場合が多い。このため、測定器を改良するだけでなく、電極の面積を大きくするというだけでも測定感度を上げることができる。

2.1.1 電位差法

金属が腐食すると、その腐食生成物の抵抗は金属の抵抗よりきわめて大きいので、断面積の減少に伴い電気抵抗が増加する。試片に交流あるいは直流の

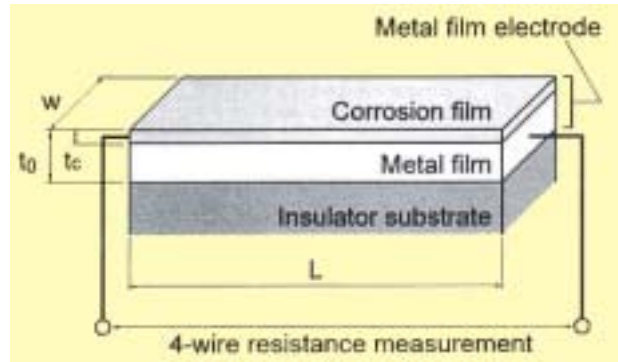


図1 電位差法センサの概略²⁾

定電流を流し、この腐食に伴う電気抵抗の増加による電位差の変動を測定するのが、電位差法^{1,2)}である(図1)。電極に対象となる金属の薄膜を採用することにより、その金属が均一に腐食した場合の挙動を実時間的に測定できる。

従来は、対象金属の極細線を用いられてきたが、線の固定が困難である、腐食量と抵抗変化量が線形でない(腐食初期には抵抗はほとんど変化せず、断線直前での抵抗変化は非常に大きい)、などの問題があった。近年、製膜技術の向上に伴い、再現性よく、寸法精度の高いセンサを作製できるようになった。また、センサの測定範囲および測定感度は、金属薄膜の膜厚により調整でき、膜厚を小さくする(断面積を小さくする)ことで、感度を高くすることもできる。制御されたRHと温度とガス流速下での鉄と亜鉛の大気腐食の初期段階について、1分子層のオーダーの腐食損傷を敏感に測定できたとの報告¹⁾もある。

2.1.2 インピーダンス方法

向かい合わせた2枚の同種金属電極間に微小な交流電圧を与え、その時の電流応答から腐食系のインピーダンスを解析することによって、分極抵抗(腐食速度の逆数)を求めるのがインピーダンス法³⁻⁵⁾である。この手法は、従来から水溶液中で適用されてきたが、大気環境中では電流経路を確保すること

が難しく、適用が困難とされた。しかし、伝送線回路モデルの適用によって、大気環境中でも行われるようになった。また、薄い水膜下では電流は電極端部に集中するので、電極を櫛形構造にすることで電極面積の拡大が図られている⁵⁾。インピーダンス法でのセンサは2枚の同種金属を向かい合わせるだけなので、構造が簡単であり、銅³⁾や亜鉛⁴⁾など均一に腐食が進む金属への応用が容易である。

2.1.3 Quartz Crystal Microbalance (QCM)

QCMは水晶振動子の共振周波数とその表面での質量変化によって変化することを利用したもので、 $1 \sim 10 \text{ ng/cm}^2$ の検出感度をもち、暴露試験片では検出できないような微小の腐食速度を測定できる。QCMが適用されるような屋内での微小な腐食においては腐食生成物が離脱することなく - 腐食生成物が流れたり、脱落したり、揮発したりしない -、その場にとどまる。この場合、質量変化は腐食生成物中の金属以外の成分の質量 - 金属と化合した成分の質量 - となり、QCMの検出感度 $1 \sim 10 \text{ ng/cm}^2$ は、金属の腐食量としては 10^{-3} nm オーダーの検出感度となる。しかし、上述したように、質量変化は金属と化合した成分によるものであるため、試験後に腐食生成物を同定し、成分が複数ある場合にはその組成比も決定する必要がある。また、付着物あるいは腐食生成物が吸収する水分も質量変化に加わるので、その考慮も必要である。実験室的には、付着量と湿度を一定に保った環境下での試験は容易であり、Znの腐食挙動におよぼすNaClあるいは NH_4Cl の影響を調べた例では2ないし3種類の腐食生成物を検出している⁶⁾。

腐食生成物の組成はある程度の時間経てば変化が

少なくなるであろうから、湿度変化に伴う吸湿分の変化を見積もることができれば、QCMの実環境への適用が可能となろう。

2.1.4 直接観察法

透明基板とその基板の上に、段階的に膜厚が異なるように対象金属の薄膜を形成させ、これを所定の環境に暴露すると、金属薄膜は暴露面側(透明基板の反対側)から腐食する。透明基板を通して観察すると、膜厚が薄く腐食が透明基板に達したものについては腐食皮膜の色調に変化しているが、膜厚が厚いものについては金属の色調のままである。このように金属薄膜と腐食皮膜の色調の違いを目視で判断することにより、金属薄膜の腐食厚さレベルや腐食速度を測定できる(図2²⁾)。このセンサは短期的な腐食挙動の変動を検出することはできないが、測定範囲や測定感度を金属薄膜の膜厚により調整できるので、長期にわたる腐食挙動の調査には有用であろう。

2.1.5 ACM (Atmospheric Corrosion Monitor) 型腐食センサ

二つの異種金属あるいは同種金属を互いに絶縁した状態で環境へ露出し、その間を流れる腐食電流を測定するのがACM(Atmospheric Corrosion Monitor)型腐食センサ⁷⁾である。対象金属基板(アノード)の上に絶縁層を介してカソード金属を印刷技術により付与するもので、鉄については実用化されている。Zn、Al基板のものが試作され、Zn基板については鉄基板のものに比べて寿命がきわめて長く、鉄基板が2か月程度に対して、Zn基板は1年以上、Znとして $1 \mu\text{m/y}$ 以下の腐食量も検出可能である。

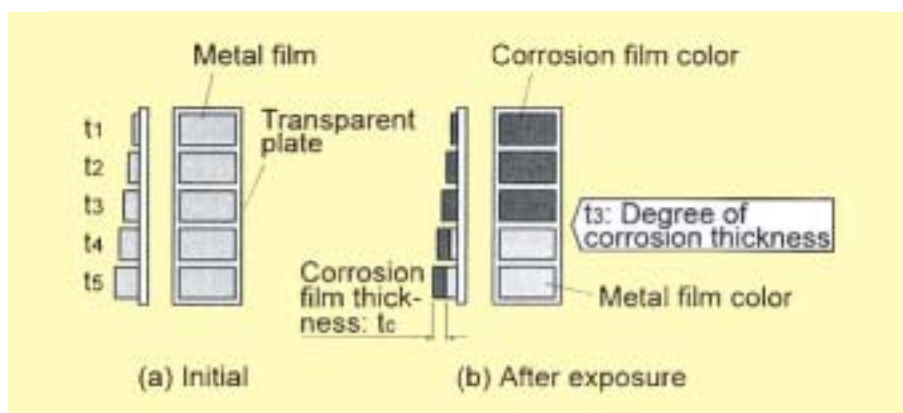


図2 直接観察法センサの概略²⁾

絶縁層を薄くし、測定系の感度を上げることで、さらに小さい腐食量の検出が可能となろう。Al基板については、温和な環境においてセンサ出力にばらつきが見られた。これは、腐食が局在化したためと考えられ、腐食の位置や大きさとセンサ出力との関係解明が進めば、さらに応用が広がると期待される。

2.2 局所的な腐食挙動の評価

大気腐食の多くは均一的に進行するが、その起点は付着物などが吸湿して水膜が形成された箇所となる。したがって、初期段階においては、局所的な腐食挙動の測定・評価が必要となる。

ケルビンプローブは非接触型参照電極であり、先端径を細くした照合電極を金属表面上で走査することによって、大気環境中での電位分布測定が可能となった。先端径 60 μm の金線を照合電極として、Zn に付着させた NaCl 水滴近傍の電位分布を測定したところ、時間とともに水滴の大きさと電位分布（アノード/カソードの分布）が変化して行く様子を観察できた⁹⁾。

原子間力顕微鏡（AFM）を応用したケルビンプローブフォース顕微鏡（KPFM）^{9, 10)}では nm オー

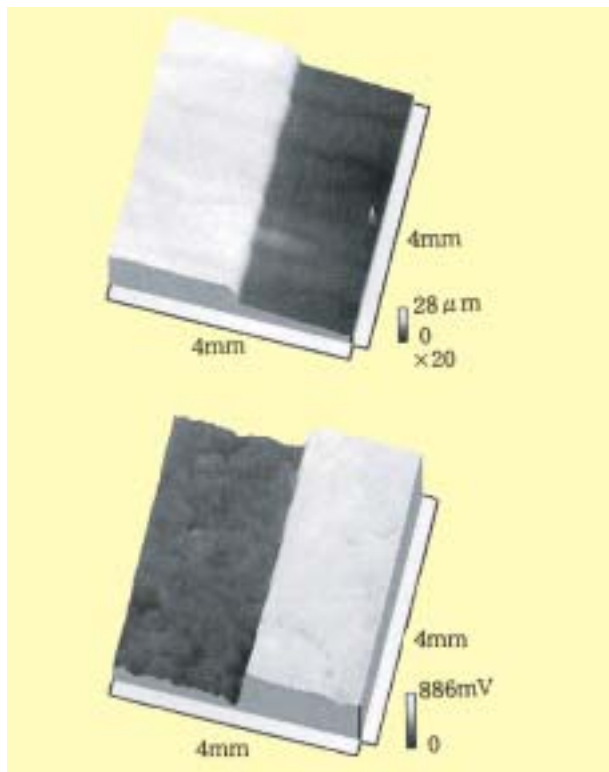


図3 ケルビンプローブフォース顕微鏡（KPFM）での測定例（Fe/Zn境界近傍/左がZn、右がFe）⁹⁾

ダーの分解能での金属面の凹凸と電位の分布の測定が可能となる（図3⁹⁾）。Al合金においては粒界および析出物近傍の電位分布測定に成功している¹⁰⁾。

3. 環境制御による腐食抑制

屋内環境での“湿り大気腐食”では、10～100分子層の水の吸着による腐食がおこる。水膜厚さが増大するほど液膜が電解質溶液として機能するようになり、腐食が電気化学反応によって進行しやすくなるので、腐食速度が急激に増大する。したがって、付着物を少なくするかあるいは湿度を下げて水膜厚さを薄くする、あるいは水膜を形成させなければ、腐食を抑制できることになる。実際、付着物の少ない密閉環境では、鉄や亜鉛の腐食量がきわめて少ないことが報告されている^{11, 12)}。

4. 今後の研究動向

2.1で上げた測定法において、電位差法や直接観察法、QCM法では金属膜の厚さが、また、インピーダンス法やACMセンサでは2電極間距離が、それぞれ検出感度や精度に大きな影響を与える。製膜技術の進歩に伴い、センサ製造時の寸法精度が向上し、さらに高感度・高精度のセンサの開発が進められている。

一方、微小な腐食においては初期段階をとらえることが重要であり、局所的な腐食挙動の測定・評価法の確立が望まれている。非接触で電位分布測定ができるケルビンプローブやケルビンプローブフォース顕微鏡（KPFM）は有力な測定手段となるが、金属表面全体から腐食の発生源を捉える技術が必要となろう。

耐食性評価に関して促進試験が実施されているが、塩水噴霧試験のように環境が厳しすぎる場合には腐食機構が実環境と異なるため、耐食性評価が正しく行えない。したがって、実環境に近い条件下での腐食挙動評価が必要となる。特に、海塩などの付着物については、定量的に、かつ均一に与えることは困難とされてきたが、近年、電解質水溶液を噴霧し、これを付着させるという方法が提案されてきている^{13, 14)}。

5. まとめ

微小な腐食挙動を対象とした評価法について、現状と今後の動向を述べた。

製膜技術の進歩だけでなく測定器の高性能化によって、微小腐食挙動の評価およびモニタリングの高感度化・高精度化がますます進むであろう。また、大気腐食の多くはほぼ均一に進み、センサ出力をそのまま腐食挙動として評価できる場合が多いので、今後も新たな手法が提案される可能性もある。これと併せて、実験室的試験での環境制御が高度化し、材料ごとに環境条件と腐食挙動との関係が解明されよう。こうしたデータの蓄積によって、複数の金属材料を組み合わせた構造物についても、環境制御によって各材料の腐食抑制が行えるようになることが期待される。

引用文献

- 1) J. -P. Cai and S. B. Lyon: Corros. Sci. **47**(2005)2956.
- 2) 南谷林太郎、天沼武宏、松井 清: Zairyo-to-Kankyo **54**(2005)476[in Japanese]
- 3) Gamal A. EL-Mahdy: Corros. Sci. **47**(2005)1370.
- 4) Gamal A. EL-Mahdy and K. B. Kim: Corrosion **61**(2005) 420.
- 5) 児嶋岳志、西方 篤、水流 徹、宇佐見 明: 材料と環境 2005 講演集 . 2005、p. 189.
- 6) Q. Qu, L. Li, W. Bai, C. Yan and C. Cao: Corros. Sci. **47** (2005)2832.
- 7) 篠原 正: Zairyo-to-Kankyo **54**(2005)360.
- 8) J. Wang and Y. Wang: Corrosion **61**(2005)264.
- 9) 升田博之: Zairyo-to-Kankyo **52**(2003)516.
- 10) B. S. Tanem, G. Svenningsen and J. Mardalen: Corros. Sci. **47**(2005)1506.
- 11) 元田慎一、篠原 正: 第 52 回材料と環境討論会予稿集 . 2005、p.41.
- 12) 廖 金孫、松井繁憲、串田守可、篠原 正、藤野洋三: Zairyo-to-Kankyo **54**(2005)383[in Japanese].
- 13) H. Masuda and H. Katayama: Corros. Sci. **47**(2005) 2392.
- 14) 金澤貴志、元田慎一、篠原 正: 第 52 回材料と環境討論会予稿集 . 2005、p.45.