

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

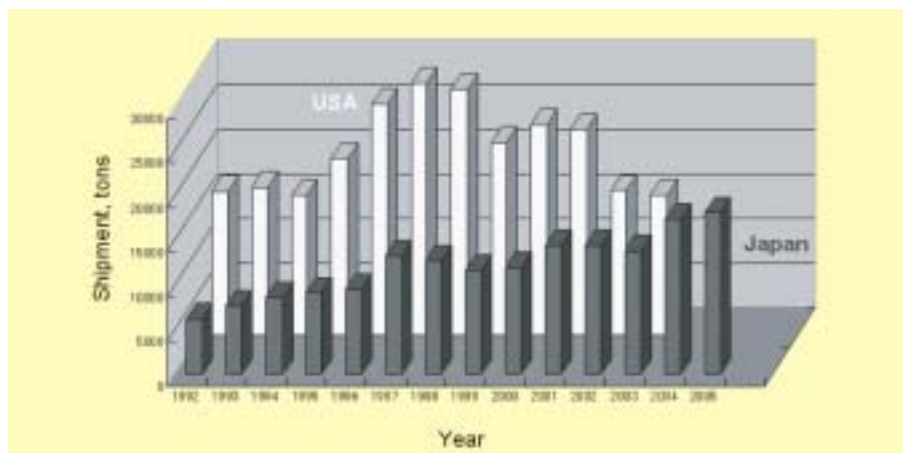


図1 日本及び米国のチタン展伸材の国別出荷量の推移¹⁾

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て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.