



研究が進む 体心立方系チタン合金

高耐食性、高い生体適合性の他、形状記憶特性、水素吸蔵性、超伝導特性などの優れた特性を持つチタンは、幅広い分野での利用が期待される金属である。なかでも体心立方系チタン合金(β型チタン合金)は、稠密六方系合金(α型合金)やα+β型合金よりも格段に優れた加工性と強度特性を持つことが知られており、さまざまな研究が進められている。多彩な機能を持つチタン合金材料は日本の高い技術力が活かせる技術分野として注目されている。

写真提供:ANA

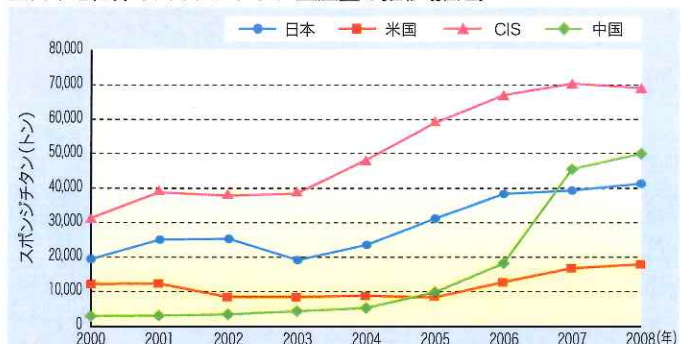


高強度、高靱性が必要な航空機降着装置(ランディングギア)の構造材には、体心立方系チタン合金が鍛造品として用いられている。1990年代にB777型機で初めてTi-10V-2Fe-3Al合金が使用され、最新のB787型機ではTi-5Al-5Mo-5V-3Cr合金が適用されている。Farnborough International Airshow 2010 展示品(写真提供: (株)神戸製鋼所)

需要が伸びているチタン材料

1948年にウィリアム・ジャスティン・クロールが発明したTiCl₄をMgによって還元するクロール法によって、チタンは工業用材料として利用できるようになった。軽く、強いチタンは、当初、航空機用の材料として多く利用されたが、その後、さまざまな分野で利用されるようになった。

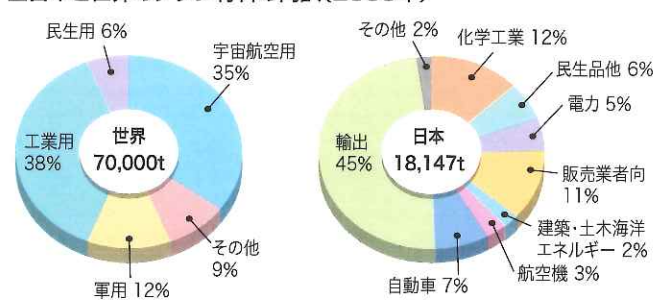
■日本と世界のスポンジチタン生産量の推移(推定)



出典: (社)日本チタン協会資料より

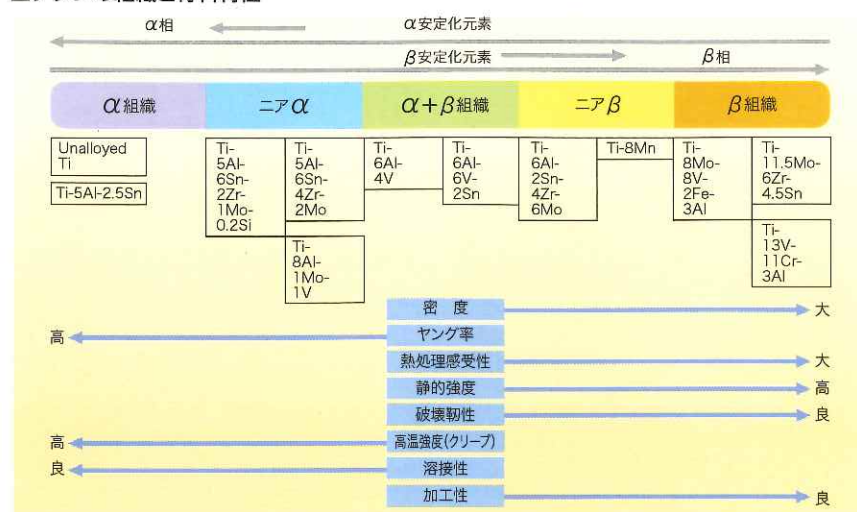
2005年の世界のチタンの用途分野を見ると、チタンインゴットを一次加工した展伸材では、推定値であるが民間航空機を含む宇宙航空用が35%、一般産業用が38%、軍用が12%といわれている。これに対して国内における展伸材の用途は、純チタン板材を中心としてそのほとんどが一般産業と民生用である。特に合金として利用されるチタンは10%に満たない水準であり、日本のチタン産業の特徴の一つになっている。この理由として、チタン合金の需要家である航空機産業の市場規模が、我が国では小さい点が指摘されている。

■日本と世界のチタン材料の内訳(2005年)



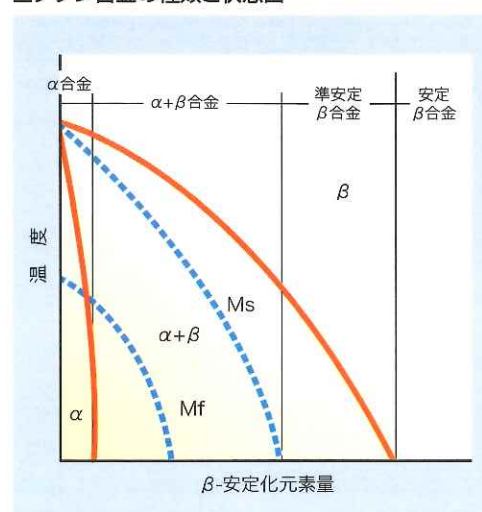
出典: (社)日本チタン協会資料

■チタンの組織と材料特性



出典: (社)日本チタン協会「現場で生かす金属材料シリーズ チタン」

■チタン合金の種類と状態図



出典: 鈴木、森口『チタンのおはなし』改訂版

■β型チタン合金の例

組成(質量%, 合金名)	熱処理	常温における機械的性質			特 長	主な用途
		引張り強さ(MPa)	0.2%耐力(MPa)	伸び(%)		
22V-4Al(JIS 80種)	ST	640~900	~850	10~	冷間加工性、時効硬化性大	コーナークラッチリブ(バネ)、ゴルフクラブ(フェース部)
3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo		793~	759~	15~		パネ材
13V-11Cr-3Al	ST(STA)	860~(1170~)	825~(1100~)	10~(4~)	時効硬化性大	はさみ、ファスナー類
11.5Mo-6Zr-4.5Sn		758~(1241以上)	621~(1207~)	15~(8~)	冷間加工性、時効硬化性大	スパイク、ファスナー類
10V-2Fe-3Al	STA	1240~	1105~	4~	高強度高靱性、高疲労強度、焼入性	航空機ランディングギア
15V-3Cr-3Sn-3Al	ST(STA)	745~945(1000~)	690~835(965~1170)	12~(7~)	冷間加工性、時効硬化性大	薄板材、眼鏡フレーム、溶接管
15Mo-5Zr		860~(1120~)	-(1000~)	-()	耐食性、冷間加工性、時効硬化性大	エロージョンシールド材
15Mo-5Zr-3Al		860~(1250~)	-(1100~)	-(5~)		医療機器
15Mo-3Al-2.7Nb-0.25Si		931(1427)代表値	883(1338)代表値	12(6)代表値	高強度、耐酸化性	高温用途
15Mo-3Al	焼鈍	750~	650~	5~	冷間加工性、時効硬化性大	ゴルフクラブ(フェース部)
20V-4Al-1Sn	ST(STA)	630~(1070~)	600~(930~)	15~(7~)	冷間加工性、時効硬化性大	ゴルフクラブ、自転車ギア部品
16V-4Sn-3Al-3Nb		620~(890~)	600~(820~)	12~()		パネ材
1.5Al-4.5Fe-6.8Mo		1020~(1296~)	986~(1241~)	13~(6)	廉価、高強度	自動車サスペンションスプリングコイル
6Al-4V-10Cr-1.3C	ST	895~	825~	-	耐摩耗性	摺動部品

熱処理記号: ST(溶体化処理)、STA(溶体化処理+時効処理)

(社)日本チタン協会「チタンの世界」を元に作成

優れた特性を有するチタン合金の応用分野は今後、市場の拡大が期待されていることから、さまざまな研究開発が行われている。なかでも、強度や加工性に優れたβ型チタン合金への注目は高く、多彩な特性を持つ合金が開発されている。

チタン利用の可能性を広げるβ型チタン合金

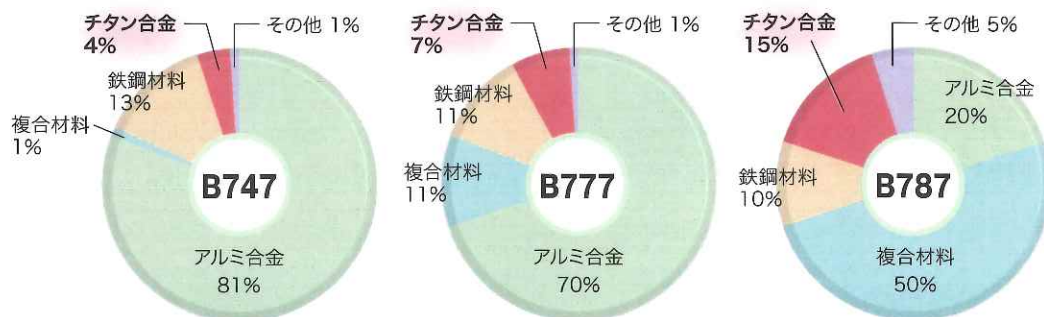
優れた特性を持つチタンであるが、その普及を妨げているのが、製造・加工のコストが大きいということである。チタンはアルミニウムや鉄、マグネシウムよりは少ないものの、クロムやニッケルよりも遙かに多く地球上に存在する、比較的豊富な金属である。しかし、良質な鉱石を産出する鉱山が多数存在するわけではない。また、チタンは酸素と強く結合しているため、鉄などのように

連続して製錬することができない。加えて、チタン合金に使用する合金元素はV、Mo、Nbなど高価な希少金属である。さらに、鉄やアルミニウムと比較して熱伝導性が低く、機械切削性が劣り、活性な金属であるため溶接も難しいなど、難加工性の材料である。そのため、製錬・一次加工・二次加工の全ての工程で他の金属と比較して高コストになってしまう。

製造コストの低減には、さまざまなアプローチが試みられているが、その一つが加工性の高いチタン合金の開発であり、この10年ほどで多彩な合金が開発されている。チタンの結晶構造は室温では稠密六方晶(α相)であるが、885℃以上では体心立方晶(β相)に変わり、添加する合金元素によっては、α+β二相領域が生じることもある。変態温度を上昇させ、α相の安定領域を広げる合金元素をα相安定化元素といい、Al、O、N、Cなどが挙げられる。これとは逆に変態温度を下げ、β相を安定させる元素

■航空機の使用材料比率の変遷

アルミニウム合金の使用量が減り、複合材料の使用量が増えていることが分かる。それとともに、チタンの使用量も増加している。



出典:萩原「新しい用途展開(Ⅰ)」第61回白石記念講座



航空機降着装置等に体心立方系チタン合金が使用されはじめています。
Farnborough International Airshow
2010 展示品(写真提供:(株)神戸製鋼所)

は、Mo、V、Nb、Fe、Cr、Niなどがある。また、SnやZrは α 、 β の両方に多く固溶する合金元素である。チタン合金は、それぞれの相の割合によって、大きく α 合金、 $\alpha+\beta$ 合金、 β 合金に分類されている。

チタン合金としてよく知られているのは1953年に開発された $\alpha+\beta$ 型チタン合金で通称「ロクヨン」と呼ばれるTi-6Al-4V合金であろう。強度・延性・靱性のバランスがよいTi-6Al-4V合金は、使用量が最も多いチタン合金である。しかし、生産歩留まりが低く、加工性が悪いなどの欠点も合わせて持っている。チタン合金の利用拡大のためには、塑性加工性、鍛造性、切削性などに優れ

た、低コストチタン合金の開発が必要となっている。

そこで注目されているのが、熱処理特性、塑性加工性の良いまたは優れた β 型チタン合金である。 β 相が多くなると、比重は大きくなるが、Ti-6Al-4V合金よりも優れた特性を持たせることが可能になる。 β 型チタン合金は、溶体化処理を施すことで優れた加工性を示し、その後、適切な熱処理を施すことによって、チタン合金中で最も高い強度を得ることができる。また、Ti-Mo系のような β 型合金では純チタンよりも非酸化性環境で高い耐食性を示す。そのほか、弾性率が低いことも β 型合金の特徴である。

拡大する β 型チタン合金の用途分野

日常生活で使用される多様なチタン製品

軽い、強い、腐食しない、という特徴を持つチタンは日常生活で使用するさまざまな製品に利用されている。身近な例としては、眼鏡フレーム、ゴルフクラブのヘッド、腕時計のケーシングなどが挙げられるだろう。デジタルカメラやノートパソコンの筐体として使用される例もある。これらは工業用純チタンを使用するケースが多いが、高強度と高弾性率が求められるゴルフクラブのヘッドには $\alpha+\beta$ 型チタン合金が用いられている。また、高強度、高塑性変形能、超弾性など特異な特性を持つTi-Nb-Ta-Zr-O系 β 型チタン合金は「ゴムメタル」の商品名で市販されており、眼鏡のフレームなどに利用されている。



テンプル(いわゆる「ツル」)の部分に β 型合金が使用された眼鏡
(写真提供:長谷川眼鏡(株))

チタン合金の需要の拡大が期待される分野は、航空機、自動車、医療など、多岐にわたっている。なかでも機体の軽量化が経済性と直結している航空機分野では、1990年代から高強度合金鋼の代替材料として β 型チタン合金が使用されはじめています。初めてTi-10V-2Fe-3Al合金が着陸装置の桁材に使用された例はボーイング社のB777型機で、そのほかに鳥などの衝突に耐える必要がある操縦席前面の窓枠などにも使用されている。 β 型チタン合金は薄板や鋳造品、溶接管としてTi-15V-3Cr-3Al-3Sn合金や、バネ材としてTi-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金などが使用されている。

また、最近の航空機には炭素繊維強化樹脂(CFRP)複合材が多用されており、従来のアルミ合金との電位差によるガルバニック腐食が問題となる場合があった。そのため、アルミ合金の代替材料としてチタン合金の使用量が増加する傾向にあり、B787型機では重量比で15%、A380型機では9%のチタンが使用されている。

自動車用のチタンの用途としては、高強度で低弾性率の β 型チタン合金は、Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金やTi-1.5Al-6.8Mo-4.5Fe合金がサスペンションスプリングコイルに適用されている。サスペン

■自動車用サスペンションスプリングコイル

β 型チタン合金を使用することで、コイルの巻き数を減らすことができ、部材の軽量化が実現できる。

(写真提供:九州工業大学・萩原氏)



ションスプリングコイル向けに新しい β 型チタン合金の開発も行われている。高強度低弾性率と部材の低コスト化を同時に実現するために、母合金として安価に入手可能なMoとFe、Alなどを含む合金の研究が進められている。

さらに、 β 型合金の開発では、機能の高度化も進められており、Ti-Ni程度の形状記憶性、超弾性特性を持つ生体・医療用機器用途のNiフリー形状記憶合金として、Ti-Mo-Sc系合金、Ti-(Cr,Fe)-Al系合金、Ti-Nb-X系合金などの研究が行われている。また、体心立方構造を持つB2相を特性向上に利用した希少金属低減型の軽量耐熱チタン合金の開発も進められるなど、合金開発が活発に行われている。

医療用材料として注目される β 型チタン合金

軽量で非磁性、高い耐食性と生体適合性、優れた機械的特性を有するチタンとチタン合金は、ステンレス鋼やCo-Cr-Mo合金などと同様に金属系生体材料として利用されている。その用途は、整形外科では骨折固定材や人工関節、循環器外科ではペースメーカーやステント、歯科ではインレーやクラウン、インプラントなどである。当初は純チタンが利用されていたが、高強度化が要求される部位には $\alpha+\beta$ 型チタン合金であるTi-6Al-4V合金などが用いられた。1990年代に入って、低弾性率の β 型チタン合金が開発され、生体用チタン合金として使用されるようになってきた。

生体用や医療用に用いられる材料には、人体に影響をおよぼす元素を含まないことが求められる。そのため、Ti-1Fe-0.350-0.01N合金などAlフリーやVフリーの $\alpha+\beta$ 型チタン合金の開発が行われた。特に骨折固定材などに用いられる金属形成体材料にはもう一つの特性が求められる。それは人骨の弾性率に近い弾性率を持つことである。人骨の弾性率が10~30GPaであるのに対し、Co-Cr-Mo合金やステンレス鋼は200GPa以上、 α 型チタン合金や $\alpha+\beta$ 型チタン合金では90~110GPaである。骨折固定材の弾性率が人骨よりも大きな場合、骨にかかる荷重が軽減されず、骨折の治癒を遅らせる原因になる。そのため、低弾性率

■Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr合金を使用した場合のリモデリング(移植後24週間)

Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr合金とTi-6Al-4V ELI、およびSUS316Lステンレス鋼製の髄内釘を移植した家兎脛骨断面のCMR(核磁気共鳴)写真。家兎脛骨断面中心付近の白色の円形は髄内釘の断面。Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr合金製髄内釘を使用した場合に、緻密な皮質骨が得られている。(写真提供:東北大学・新家氏)



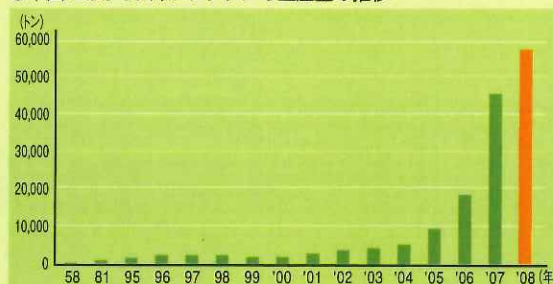
が実現可能な β 型チタン合金が新しい金属形成体材料として期待されている。

例えば引張特性、疲労特性、耐摩耗特性などに優れ、国内外で高い評価を得ているTi-29Nb-13Ta-4.6Zr合金の弾性率は、最も小さい<100>方向で約35GPaであり、人骨に近い値になっている。これにより早期かつ良好な骨癒合と自家矯正能力(リモデリング)にも有効であることがわかっている(詳細は連携記事を参照)。そのほかにも、ワイヤーとして利用されるTi-14Mo-3Nb-1.5Zr合金や、歯科用材料のTi-6Mo-4Sn合

台頭する中国のチタン産業

2007年の中国のスポンジチタン生産能力は約60,000トンで、日本の約40,000トンを上回り、世界のスポンジチタン生産能力の約30%を占めるまでに成長している。また、チタンインゴットを製造する企業は2008年末で20社程度が存在し、2006年には約22,000トンのチタンインゴットが生産されている。さらに中国国内の展伸材の消費量は2008年には約24,000トンとなり、日本の生産量である約21,000トンを上回っている。展伸材の用途に着目すると、我が国と同様に化学工業向けが約半数であるが、宇宙・航空向けやスポーツ向け用途も大きな割合を占めている。

●中国におけるスポンジチタンの生産量の推移



出典:(社)日本チタン協会資料より

金などのβ型チタン合金が生体用材料として開発されている。

また、Nb量によって形状記憶機能、超弾性機能、低弾性率機能など、目的に応じた機能を付与することが可能なTi-Nb-Ta-Zr系合金が開発されており、超弾性機能を強化したTi-30Nb-10Ta-5Zr合金が歯科矯正用ワイヤーや外科用ワイヤー、ステント等への応用が期待されている。

高度化と低コスト化がチタン普及の鍵

現在、チタン鉱石から製錬された原料用金属チタンであるスポンジチタンを生産しているのは、日本、米国、CIS、中国の4か国である。スポンジチタンを安定的に生産するためには、原料の確保、安価な電力、高い技術力、安価な労働力が必要とされているが、このうち我が国が他の生産国に対して優位にあるのは、技術力のみである。2008年の統計では、世界のスポンジチタンの生産量は約176,000トンで、そのうちの23%の約40,900トンが我が国で生産されている。品質と品質管理に優れた日本製のスポンジチタンは航空機用原料（プレミアムグレード）として、高い競争力を誇っている。

国際的な競争力を維持し、チタン産業を発展させるためには、一層の技術開発、コスト低減が必要である。コスト低減のアプローチはさまざまな方面から検討されており、一つはチタンの製錬技術である。クロール法に代わる新しい製錬技術の開発によって、チタンの量産化が実現すれば、製錬コストは大幅に低減できる。また、低品位鉱石やスクラップを有効に利用する製錬技術の検討も行われている。

チタンの新しい製造方法の研究開発

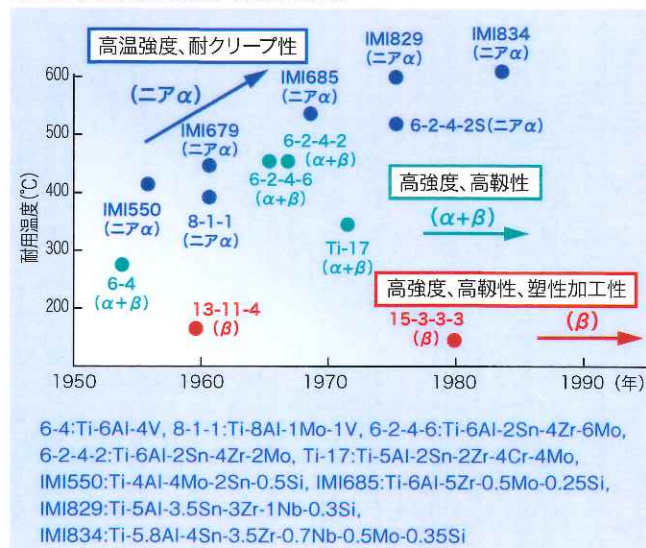
チタンの用途分野拡大のためには、低コストで大量生産可能な製造方法の確立が不可欠である。現在、スポンジチタンの生産は、還元剤にMgを用いるクロール法が用いられているが、バッチ式で製錬するために、生産性が高いとはいえない。

日本では平成17年度から平成20年度にかけて「高機能チタン合金創製プロセス技術開発プロジェクト」が行われ、一定の成果をあげている。開発に取り組んだのは、Ca還元を利用した一次インゴット造塊までの連続的な製錬プロセスで、Ca電解の電流効率70%、チタン生成反応速度2kg/hrを達成し、十分に低い不純物濃度のTiが製造可能であることが実証された。

既存技術で原料鉱石から生成したp-TiCl₄（純粋な四塩化チタン）は、CaCl₂に溶解したCaで還元される。生成したCaCl₂は溶融塩電気分解され、Cl₂はp-TiCl₄を製造するためにリサイクルされる仕組みである。Tiを還元捕集、分離・取り出し、溶解するチタン製錬技術と、CaCl₂を電解する技術は実証されたが、プラント

■チタン合金開発の変遷

α型チタン合金は高温での強度維持に、β型チタン合金は強度、靱性、加工性の向上をそれぞれ目指した開発が行われてきた。



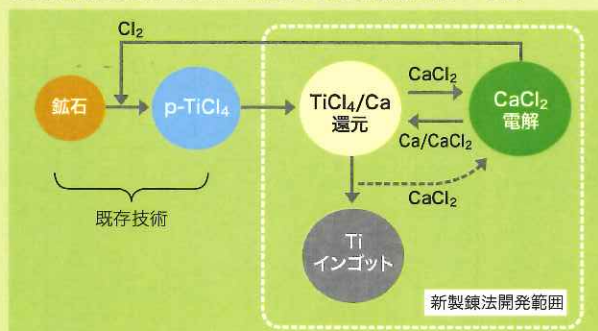
（社）日本チタン協会『現場で生かす金属材料シリーズ チタン』を元に作成

次に、構造物や機能用の低コストの合金開発も行われている。即ち、高価な合金元素であるVやMoなどを使用しないでユビキタス元素を活用したTi-Al-O-N系合金やTi-Al-Fe系合金などが研究されている。

さらに、新たな用途開発、用途分野の拡大も進められている。なかでも燃料電池のセパレータ用材料や海洋温度差発電、地熱発電への利用などが新たな用途分野として期待されている。

チタン産業は、日本の高い技術力が活かせる産業分野である。競争力を維持するためにも、研究開発の裾野を拡げ、次代の企業や研究者を育成していくことが重要かつ不可欠である。

●Ca還元によるTiインゴット製造プロセスの原理とイメージ図



出典：産業構造審議会産業美術分科会評価小委員会、高機能チタン合金創製プロセス技術開発プロジェクト事後評価報告書

規模へのスケールアップを実現するためには、一層の技術開発が必要である。

また、米国では一回熔融プロセス（Single melt process）の開発が進められている。このプロセスでは、チタン展伸材を製造するまでの工程を大幅に短縮できることに加え、原料に切り屑などの安価な原料を使用できることも特長である。