



ミニ特集・4

チタンおよびチタン合金の現状と展望

安価汎用元素を活用したチタン・チタン合金の高機能化・用途拡大

Performance Improvement and Expansion of Application Range in Titanium and Its Alloys Containing Inexpensive Common Elements

藤井秀樹
Hideki Fujii新日本製鐵(株) 鉄鋼研究所
主幹研究員

1 緒言

チタンおよびチタン合金は、優れた耐食性に加え、高い比強度(強度/密度)、600℃程度までの中温域の耐熱性などの特徴を有しており、これらの特性を活用すべく、化学・電力、海洋、宇宙・航空機分野を中心に発展してきた。近年では、これらの優れた特性をさらに活かし、また意匠的な価値を付与することにより、文化財をはじめとした建築構造物の屋根や壁、携帯用家電筐体、一般量産自動車の各種部品、ゴルフクラブ、眼鏡フレームなど、非化学・非航空機の身近な用途にも多用されるようになってきた¹⁾。

特にこの十数年間の急激な発展の背景には、他の材料では代替しがたいチタン・チタン合金のみが有する優れた特性が広く認知されるようになったこと、種々の用途において機能性の高い材料のニーズが高まったことなどの追い風に加え、製造コスト低減技術や利用加工技術が著しく発展したことを挙げることができる。また、直近では、新しいチタンの精錬法の開発など将来の革新的発展に向けた技術開発も鋭意進められており^{2,3)}、大きな期待を集めている。この間、合金チタンに関しても、Fe、Al、Cr、Si、OなどTiに対して安価な汎用元素を活用した低コスト型合金の開発が進んでおり、たとえば、低合金系では、Ti-0.30-0.5Fe-0.6Si、Ti-0.45Si-0.25Fe、Ti-0.5Al-0.45Si-0.2Nb、Ti-(1~1.5)Fe-(0.30~0.35)O-(0.01~0.05)N、Ti-1Cu、Ti-1Cu-0.5Nbなどが、 $\alpha + \beta$ 型合金では、Ti-6Al-1.8Fe-0.1Si、Ti-5Al-1Fe、Ti-5Al-2Fe-3Mo、 β 型合金ではTi-1.5Al-6.8Mo-4.5Fe、Ti-13Cr-1Fe-3Alなどが報告されている⁴⁾。これら合金の中で著者らが開発したTi-Fe-O(-N)系^{5,6)}、Ti-Fe-Al系^{7,8)}、Ti-Cu系^{9,10)}などの合金も、各種自動車部品、船舶関連部品、高速回転機械部品、スポーツ用品、特種装身具などへ使用され、広く市場認知されるようになってきている。また、特有の成分系に起因した固有の特性や使用上の注意点など、これら合金を広く市場に普及させるため

に必要な研究開発について、最近の研究事例を中心に紹介した報告⁴⁾もあるので是非参照いただきたい。

さて、これら安価汎用元素活用チタンには、汎用の工業用純チタンや各種チタン合金同様に、必ず β 相安定化元素が添加されており、 β 相など本特集の主題である体心立方晶を、少なくとも製造時または使用時に活用している。

そこで本稿では、個別合金の詳細な紹介は上記諸文献に譲ることとし、これら安価汎用元素を活用したチタン・チタン合金の高機能化・用途拡大に必要な不可欠な、体心立方晶の機能・役割について、著者らが検討した材料を中心に紹介する。

2 β 型チタン合金

体心立方晶型チタン合金の代表格といえば β 型のチタン合金であるが、このタイプの合金は、一般には溶体化処理によりほぼ100%体心立方晶の β 相を室温まで残留させ、時効処理により微細な α 相を析出させ高強度化して使用する。すなわち、構造材料としては、高加工性の β 相の活用と α 相析出による高強度化を活用しているということになるが、その他、ゴルフクラブ、眼鏡フレーム、自動車懸架ばね、人工骨など、低ヤング率を活用した用途も開拓されている。また、Moは耐食性向上効果が顕著で、Mo添加合金はサワーガス環境など耐応力腐食割れ性が要求される用途への展開も検討されている¹¹⁾。

この β 型合金は、 β 相を室温まで凍結するのに多量の β 相安定化元素を必要とし、従来高価なV、Mo、Nbなどを10~30%程度添加した合金が主であった。これに対し、最近では安価なFeを活用し高価元素の使用量を抑制したTi-1.5Al-6.8Mo-4.5Feが実用化され、低コスト β 型合金(LCB: Low Cost Beta)の名称で、 β 型合金としては画期的な低価格と優れた疲労特性¹²⁾を活かし、欧州製四輪車や日本製二輪車の

サスペンションスプリング (図1)¹³⁾ に適用されている。

材料コスト以外のこの合金の特徴は高疲労強度である。静的な強度は、 β 型チタン合金であれば溶体化+時効処理や冷間加工+時効処理により汎用 β 型合金でも十分達成できる。しかし、強度上昇の割には疲労強度が向上せず、これらを両立させることは他の β 型合金では容易ではなかった。文献¹²⁾には、このTi-1.5Al-6.8Mo-4.5Feと3種類の汎用 β 型合金の切欠き疲労特性が比較されているが、この合金の疲労強度は際立って高い。この機能は、 β 型合金でありながら比較的 β 変態点が高い(約810°C)ことから、 $\alpha + \beta$ 二相温度域で熱間圧延することにより棒ないし線が製造され、強い熱延集合組織と図2に示すような安定延伸組織(径方向のみかけ粒径が小さい)が達成されていることにより発現している。一般の β 型合金が β 単相域で熱間圧延や溶体化処理が施され、 β 粒径がやや大きくなってしまふのと対照的である。一般の β 型合金線材でも、伸線加工など強度の冷間加工を行うことにより延伸 β 粒とし径方向のみかけの粒径を小さくし、更に時効により微細 α 相を析出させ、組織微細化と集合組織制御の両方を行うことは可能であるが、この方法は細線に限定され、一定の太径の部品には適さないプロセスである。

Ti-1.5Al-6.8Mo-4.5Feは、先に述べたように、安価元素であるFeを活用し高価 β 安定化元素の使用を抑制している。も

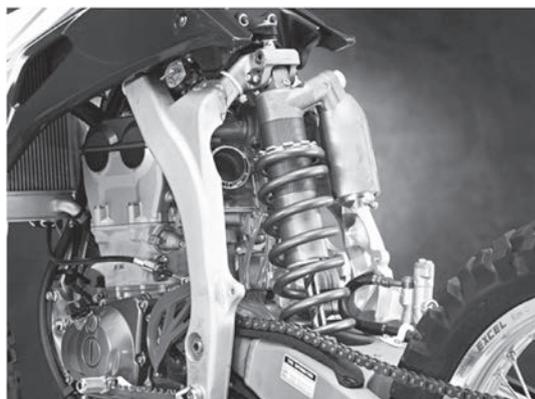


図1 モトクロスレース用二輪車(ヤマハ発動機(株))の β 型チタン合金Ti-1.5Al-6.8Mo-4.5Fe(Timetal®LCB)製リアサスペンションスプリング¹³⁾

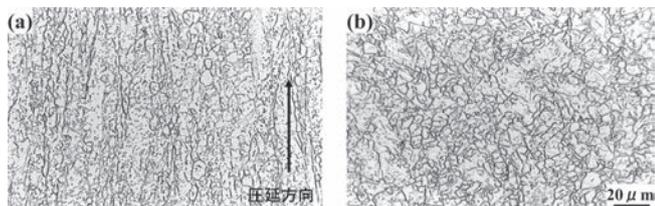


図2 Ti-1.5Al-6.8Mo-4.5Fe(Timetal®LCB) 15mm ϕ 線材の組織 (a) L断面、(b) T断面

ちろん安価汎用元素のみを β 安定化元素として添加できればさらにコスト低減を図ることができるが、凝固偏析や金属間化合物の析出などの問題があり、また他の共析型の β 安定化元素は共析反応しやすいものが多く100% β 相を室温にまで凍結することすら困難である。したがって、MoやVの一部をFeなどの安価汎用元素で置き換えるという方策は現実的と考えられる。

さらに、プロセス面での低コスト化の観点からは、プラズママーク1回溶解で直接圧延用ビレットを鋳造しビレット鍛造を省略する技術¹⁴⁾も検討されている。

3 $\alpha + \beta$ 型チタン合金

$\alpha + \beta$ 型チタン合金は、室温で $\alpha + \beta$ の二相組織を基本とする合金群で、 β 型合金ほどではないが数%以下の β 相安定化元素を含有している。そのため、総素材価格に占める割合は高々数%程度であるが、少しでもコストを下げたいとの想いから、 β 相安定化元素のすべてあるいは一部をFeなどの安価汎用元素に置換した合金が開発され、Ti-Al-Fe(-Mo)系合金やAlを添加しないTi-Fe-O-N系合金が、吸気エンジンバルブ¹⁵⁾をはじめとした自動車部品、ゴルフクラブなどのスポーツ用品、船舶関連部品、高速回転機械部品などに多用されている。また、主要合金元素量および酸素含有量を調整し、加工性と韌性を高めた合金(Ti-5Al-2Fe-1.5Mo-低O)¹⁶⁾も開発され、厚板を曲げ加工しキーホールプラズママーク溶接で管を製造する技術も開発されており(図3)¹⁶⁾、地球温暖化防止の観点から活用の進む地熱発電用ケーシング管としての適用が期待されている。

このタイプの合金の体心立方晶は原則 β 相であり、基本的な役割は二相合金化することによる組織微細化である。しかしそれ以外にも、 β 相安定度の低い β 型合金同様、 β 相の変



図3 曲げ+キーホールプラズママーク溶接により造管したTi-5Al-2Fe-1.5Mo製厚肉大径管の外観

形モードやマルテンサイト変態をうまく活用することで、高強度化したり、 $\alpha + \beta$ 型合金ながら β 合金なみの低ヤング率を発現させることもできる。また、熱処理条件によっては 0.2% 耐力を著しく低下させ加工性を向上させることも可能である。以下に、Ti-5Al-2Fe-3Mo (Super-TIX[®]523AFM) を例に、 β 相の活用により得られたこれら高機能特性^{4,17,18)}を紹介する。

Ti-5Al-2Fe-3Mo は安価汎用元素の Fe、Al に加え Mo が 3% 添加されており、やや高コストの合金元素構成になっている。しかし、焼鈍状態でも汎用合金の Ti-6Al-4V より高強度であり、溶体化時効処理によりさらに高強度化することができる¹⁹⁾。この高強度化は、汎用 $\alpha + \beta$ 型合金と同様、二相域高温から急冷した際に残留した β 相に α 相が析出すること、あるいは二相域高温からの急冷時に微細なマルテンサイト相を生成する (時効処理時に安定 $\alpha + \beta$ 相に変換) ことで達成されている。

さて、図 4¹⁷⁾ は、20mm ϕ の Ti-5Al-2Fe-3Al 丸棒を β 変態点 (約 955°C) 直下の 900~930°C にて溶体化処理し、その後空冷ないし水冷した材料から引張試験片を切り出し、室温にて引張試験した際の応力-歪 (伸び) 曲線である。900~930°C 溶体化/空冷材は、極めて一般的な $\alpha + \beta$ 型チタン合金の応力-歪曲線を呈し、0.2% 耐力 (900~1000MPa)、引張強さ (1100~1200MPa)、ヤング率 (95~120GPa) とともに、通常の高強度 $\alpha + \beta$ 型チタン合金と同水準である。しかし、900 および 930°C 溶体化/水冷材の 0.2% 耐力は 400~600MPa であり、著しく低い値を示す。その後の二段の大きな加工硬化を経て著しく高い引張強度 (1250~1400MPa) を示すが、伸びも 10~15% の比較的高い値を有している。さらに、ヤング率は 75~80GPa で¹⁸⁾、 $\alpha + \beta$ 型合金であるにも関わらず、 β 型チタン合金並みの低い値を示している。このように、単純な一回

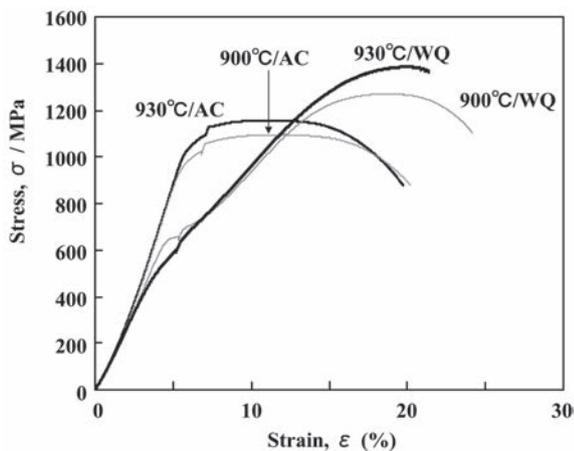


図4 高温 $\alpha + \beta$ 域で溶体化処理した Ti-5Al-2Fe-3Mo (Super-TIX[®]523AFM) 熱延棒 (20mm ϕ) の室温における応力-歪 (伸び) 曲線。AC、WQ は溶体化処理後の冷却条件 (空冷、水冷) を示す¹⁷⁾

の熱処理で、0.2% 耐力、引張強さ、ヤング率を幅広く変化させることが可能であるという特徴を有しており、これら機能の応用研究が進められている。

紙面の都合で詳細は割愛するが、この低耐力、高引張強度、低ヤング率は、いずれも残留 β 相あるいは溶体化処理時に β 相で冷却中に変態した旧 β 相によってもたらされており、 $\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha'$ の二段の加工誘起マルテンサイト変態や変態生成物の塑性変形によって発現していることが確認されている^{4,17,18)}。

$\alpha + \beta$ 型合金の体心立方晶でもう一つ注意しておかなくてはならないのが、Fe を添加した合金の平衡相である FeTi 相の生成である。Ti-Fe 二元系状態図²⁰⁾ から容易に類推できるように、Fe 添加チタン合金は、室温において基本的に $\alpha + \text{FeTi}$ 相が平衡状態である。しかし、Fe は α 相中への固溶度が低くまた $\beta \rightarrow \alpha + \text{FeTi}$ の共析反応が遅いことから、工業的には V や Mo などと同じ全率固溶型の β 安定化元素として実質的に取り扱われている。したがって、拡散の可能な中高温域に長時間曝された場合、FeTi 相が生成し、延塑性や耐食性の低下、水素吸収の助長をもたらす可能性も否定できない。そこで、Ti-Fe-O-N 系あるいは Ti-Fe-Al 系合金にて、500°C 付近の温度域までの体心立方晶の相安定性が種々評価されている²¹⁾。

例えば、Ti-5Al-2Fe 焼鈍材 (750°C、1h、空冷) を 450°C で時効した際の相変化を X 線回折により調べると、焼鈍ままでは $\alpha + \beta$ の二相状態であるが、時効時間が長くなるに連れ、 β 相のピークが高角側に遷移し、128h 以上の時効では、FeTi 相に対応する回折ピークが現れ、 β 相のピークは消失する。このときの変態 β 相の変化を TEM 観察した結果が図 5²¹⁾ である。焼鈍後は、微弱な ω 相の反射を伴った β 相が残留しているが (図 5 (a))、450°C、128h 時効すると微細な α 相の析出が確認されるようになる (図 5 (b))。さらに 2048h 時効するとこれが粗大化し、 α 相のほかに規則反射を伴った等軸の体心立方晶 (FeTi 相) が生成する (図 5 (c))。なお、この温度域では時効時間とともに機械的性質も大きく変化する²²⁾。Al の濃度変化、高 Al 濃度 α 相中への α_2 相 (Ti₃Al) 生成、上記 β 相中の組織変化が影響因子として考えられる。同様の FeTi の生成は Ti-1Fe-0.35O-0.01N (Super-TIX[®]800)、Ti-1.5Fe-0.5O-0.03N などの Ti-Fe-O-N 系合金でも確認されている²³⁾。

このような FeTi 相の生成は、 $\alpha + \beta$ 型チタン合金の強化熱処理である高温 $\alpha + \beta$ 域溶体化焼入れ処理+時効処理で加速する²¹⁻²³⁾。例えば、Ti-5Al-2Fe を二相域高温の 910°C から水冷し 450°C で時効すると 4h で FeTi 相が生成する²²⁾。このような FeTi 相生成速度の初期組織依存性は、Ti-Fe-O-N 系

合金でも確認されているが、母相がマルテンサイト組織であったりβ相中のFe濃度(β相安定度)が低い場合にFeTi相の生成が速くなる傾向がある²³⁾。また、先に紹介したTi-5Al-2Fe-3MoのようにMo添加することによりFeTi相の生成は著しく抑制されるようになる^{21,22)}。

以上紹介したFe含有α+β型合金の体心立方晶の特徴のほか、汎用のα+β型合金同様、β相は集合組織の形成や機械的性質の異方性に重要な役割を果たしている。

α相を主相とするα型やα+β型チタン合金は、hcp結晶構造に起因した強い材質特性異方性を有している。薄板ストリップ製品は比較的軟質の材料に限定されており、高強度α+β型合金のストリップ製品は少数例しかない^{24,25)}が、その理由の一つが、板面内材質異方性が極端に強いことであり、これを助長しているのが、加工を受けたβ相から強いバリエーション選択を持って変態したα相の変態集合組織である。この異方性を改善する技術が種々検討されているが^{24,26,27)}、ある程度の異方性が許容される用途には、鉄鋼の高生産性ミルを有効活用し熱延コイルも製造されるようになっており(図6)²⁴⁾、今後の展開が期待されている。

4 α型チタン合金および純チタン系材料

α型チタン合金や工業用純チタンは、基本的にhcpのα相を主相としているが、ごく少量のβ相が含まれている場合がある。このβ相はFeなどαチタン中への固溶限の小さい不純物元素に起因したものであるが、結晶粒径の制御など極めて重要な役割を果たしている。

図7は、高プレス成型性の極低酸素純チタン薄板 SuperPureFlex® (0.5mm) の組織である²⁸⁾。この材料は、徹底的な軟質化による加工性向上を図るべく、電子ビーム溶解により、酸素含有量を工業用チタン素材としては限界に近い0.02%としている。もちろん結晶粒径を大きくすることで軟質化を達成することも可能であるが、プレス成形などの成形加工で、肌荒れや皺などが生じやすく、意匠性を損なったり金型かじりを助長するなどの問題が生じやすい。これを避けるべく、本材料にはFeが通常の純チタンよりやや高め(0.06%程度)添加されており、β相を介して結晶粒径を細粒側に制御している。すなわち、体心立方晶を活用することにより微細な結晶粒と高成形性(軟質化)を両立させた材料であ

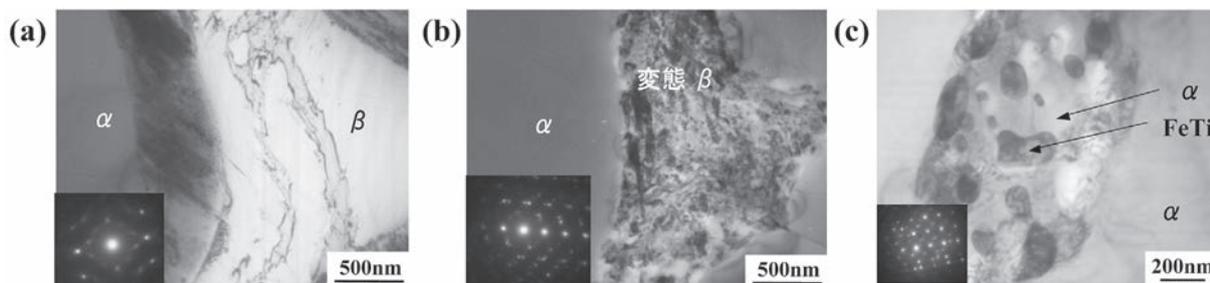


図5 450°Cで長時間時効したTi-5Al-2Fe焼鈍材(750°C、1h、空冷)に含まれる変態β相の組織変化 (a) 焼鈍まま (beam//<011>β)、(b) 128h時効 (beam//<011>β)、(c) 2048h時効 (beam//<001>FeTi)²¹⁾

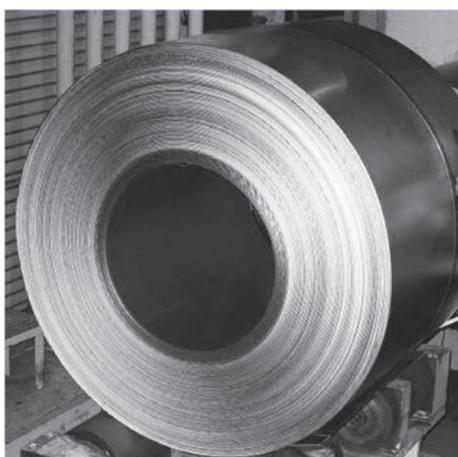


図6 Ti-5Al-1Fe(Super-TIX®51AF) の4mmt熱間圧延コイル

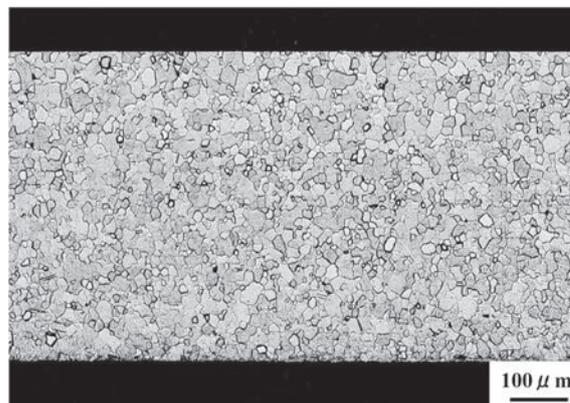


図7 高プレス成形性極低酸素純チタン(SuperPureFlex®)薄板(0.5mm)の組織²⁸⁾

る。結晶粒度9.2の細粒材であるにもかかわらず、ピッカース硬さは92HVでL方向の0.2%耐力は約120MPa、伸びは44%の高い値を有している²⁸⁾。当然のことながら一般のJIS1種工業用純チタンよりも高い張り出し成形性を有しており、肌荒れも生じにくいことから、実際の成形時の工具とのかじりや焼き付きも大幅に低減されている²⁸⁾。このような特性を活かし、複雑形状の小型携帯家電製品筐体や浅草寺宝蔵門の鬼瓦(図8)など文化的価値の高い建築構造物に使用されている。

そのほか、Fe含有量をもう少し高めの0.1~0.2%程度とした自動車排気系用チタンは、規格上はJIS1~2種純チタンに属するが、マフラーの使用温度域でもβ相が一定量生成し、高温で使用中でも結晶粒成長が抑制されている。

同じような効果は、耐熱マフラー用合金であるTi-1Cu(Super-TIX[®]10CU)やTi-1Cu-0.5Nb(Super-TIX[®]10CUNB)^{9,10)}でも認められる。これらの合金は、基本的にCuの高温固溶強化能を活用した合金で、二輪だけでなく四輪のマフラー(図9)に採用されているが、熱処理条件や使用温度域によってはTi₂Cu相が生成し、Fe添加型合金のβ相と同様、結晶粒成長を抑制する。このTi₂Cu相は厳密には体心立方晶ではないが、それに近い体心正方晶であり、少量の第2相を粒成長抑制に活用するという思想は同じである。

5 まとめ

近年、低ヤング率合金や形状記憶合金など体心立方晶系材料の研究開発が盛んになっており、体心立方晶系チタン材も世の中に周知されるようになってきた。しかし、一般構造用途向け材料としてはまだhcp構造の材料というイメージが強い。ところが実際には、本稿で紹介したように、チタンの多くの特性は体心立方晶を活用することによりもたらされて

おり、古くより体心立方晶の制御に関する研究もチタン合金研究の主たる課題の一つであった。近い将来、チタンの需要はますます増大すると予測されているが、これを推進する高機能化・用途拡大は、やはりβ相を中心とした体心立方晶の制御によるところが大きいのと思われる。体心立方晶に関する研究は、将来のチタン産業発展の流れを定着あるいは加速させる鍵の一つである。

参考文献

- 1) T.Oda : Ti-2007 Sci. and Tech., ed.by M.Niinomi, S.Akiyama, M.Ikeda, M.Hagiwara and K.Maruyama, JIM, (2007) , 1581.
- 2) M.Yamaguchi, Y.Ono, S.Kosemura, W.Kagohashi and T.Takenaka : Ibid, (2007) , 143.
- 3) M.Yamaguchi, T.Ogasawara and H.Ichihashi : Ibid, (2007) , 147.
- 4) 藤井秀樹, 高橋一浩, 森健一, 川上哲, 國枝知徳, 大塚広明 : までりあ, 48 (2009) , 547.
- 5) H.Fujii, S.Soeda, M.Hanaki and H.Okano : Titanium'95 Sci. and Tech., ed.by P.A.Blenkinsop, W.J.Evans and H.M.Flower, TIM, (1996) , 2309.
- 6) 藤井秀樹, 藤澤和郎, 石井満男, 山下義人 : 新日鉄技報, 375 (2001) , 94.



図8 浅草寺宝蔵門に使用された高プレス成形性極低酸素純チタン(SuperPureFlex[®])製鬼瓦

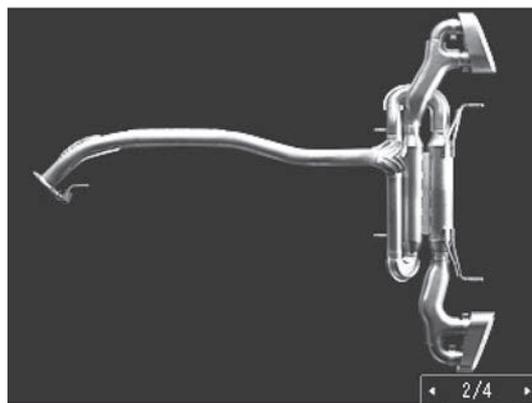


図9 日産GTR spec-Vに搭載されたTi-1Cu(Super-TIX[®]10CU)製マフラー^{1,10)}

- 7) H.Fujii, K.Takahashi, S.Soeda and M.Hanaki : Titanium'95 Sci. and Tech., ed.by P.A.Blenkinsop, W.J.Evans and H.M.Flower, TIM, (1996) , 2539.
- 8) 藤井秀樹, 高橋一浩 : 新日鐵技報, 375, (2001) , 99.
- 9) H.Otsuka, H.Fujii, K.Takahashi and M.Ishii : Ti-2007 Sci. and Tech., ed.by M.Niinomi, S.Akiyama, M.Ikeda, M.Hagiwara and K.Maruyama, JIM, (2007) , 1391.
- 10) 大塚広明, 藤井秀樹, 高橋一浩, 正木基身, 佐藤麻里 : まてりあ, 49 (2010) , 75.
- 11) 西村孝, 西垣実, 森口康夫 : 神戸製鋼技報, 32 (1982) , 52.
- 12) B.Bai, J.Yang and Q.Hong : Ti-2007 Sci. and Tech., ed.by M.Niinomi, S.Akiyama, M.Ikeda, M.Hagiwara and K.Maruyama, JIM, (2007) , 1411.
- 13) 小田高士 : 第61回白石記念講座テキスト, ISIJ, (2009) , 89.
- 14) K.O.Yu, E.M.Crist and R.Pesa : J.Mat.Eng. and Performance, 14 (2005) , 697.
- 15) 森健一, 藤井秀樹, 富永忠良, 深谷法達 : CAM-ISIJ, (2009) , 1459.
- 16) 森健一, 藤井秀樹, 石井満男, 小田高士, 上野泰司, 山口雅憲 : CAMP-ISIJ, 22 (2009) , 704. (CD-ROM)
- 17) 國枝知徳, 高橋一浩, 森健一, 藤井秀樹 : CAMP-ISIJ, 21 (2008) , 700.
- 18) 國枝知徳, 高橋一浩, 森健一, 藤井秀樹 : CAMP-ISIJ, 21 (2008) , 1628.
- 19) 森健一, 高橋一浩, 藤井秀樹 : チタン, 55 (2007) , 118.
- 20) J.L.Murray : Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys, ed.by J.L.Murray, ASM Int.Nat, Metals Park, Ohio, (1987) , 99.
- 21) K.Mori and H.Fujii : Ti-2007 Sci. and Tech., ed.by M.Niinomi, S.Akiyama, M.Ikeda, M.Hagiwara and K.Maruyama, JIM, (2007) , 729.
- 22) 森健一, 藤井秀樹 : 「体心立方系チタン合金の新しい展開」研究会報告書, ISIJ, (2008) , 75.
- 23) H.Fujii, K.Takahashi, M.Ishii and A.Kawakami : Ti-2003 Sci. and Tech., ed.by G.Lutjering, and J.Albrecht, DGM, (2004) , 1107.
- 24) 川上哲, 藤井秀樹 : (社) 日本鉄鋼協会チタンフォーラム第1回研究発表会「チタン材料の加工プロセス」講演概要集, ISIJ, (2008) , 22.
- 25) 大山英人, 小島壮一郎, 木田貴之 : R&D 神戸製鋼技報, 49-3 (1999) , 53.
- 26) H.Fujii : Mat.Sci.Forum, 426-432 (2003) , 661.
- 27) 川上哲, 高橋一浩, 國枝知徳, 藤井秀樹 : CAMP-ISIJ, 21 (2008) , 1627.
- 28) 林照彦, 大塚広明, 小田高士, 徳野清則, 八太好弘, 新良貴健 : CAMP-ISIJ, 19 (2006) , 1331.

(2010年9月13日受付)