

## 技術解説

## Technical Review

## チタン合金の最近の研究・開発動向

池田勝彦\*

## Recent Trends of Research and Development of Titanium Alloy

Masahiko Ikeda

**Synopsis**

*This short review describes recent research and development trends concerning titanium alloys, particularly in Japan. It covers four topics: reduction and refinement, alloy development, enhancement of functionality, development of processing methods. With regard to reduction, new processes are being actively investigated, and refinement from beta-titanium scrap has begun to be studied. In terms of alloy development, titanium alloys for use as biomaterials, and low-cost titanium alloys, are the subjects of ongoing research, and there is renewed interest in the development of titanium superalloys. Enhancing the functionality of titanium alloys using a variety of processing methods is also an area that is being actively pursued. This includes surface treatments of biomaterials, such as hydrothermal treatment to produce a bioactive hydroxyapatite coating. Another topic that is under active investigation is the influence of severe plastic deformation processes such as equal channel angular pressing and high-pressure tension on the static tensile and compressive strength and the fatigue strength of alloys. There has also been a great deal of research into the effects of severe plastic deformation on the microstructure of alloys following aging.*

*In general, there are currently two distinct research trends. The first is a resurgence of interest in titanium-based superalloys, and the second is ongoing development of low-cost fabrication processes and the design of new titanium alloys.*

**1. はじめに**

チタンとその合金の研究・開発の起源を、ルクセンブルク出身の冶金学者 W.J. クロールによって開発されたマグネシウム還元法（クロール法）とすると、やっと 70 歳になったばかりである。アルミニウムの起源をどこにするかで議論があるかもしれないが、イギリスの電気化学者 H. デービーによるミョウバン石の電気化学的な方法によるアルミニウムの分離とすると、軽金属の代表であるアルミニウムは 1807 年が起源となり、200 歳を超えるちょっと古い金属と言える。これからも「チタン」は若輩金属である。若輩金属にしてはよく頑張っているのではと思うのは、チタン屋の鼻根目かもしれない。

本小解説はチタン合金の最近の研究・開発動向という「大きな」題を冠している。著者の能力を超える「大き

な」題に戸惑っており、さらに 4 年毎に開催されるチタン世界会議の開催年、さらに開催月以前に脱稿しなければならないというプレッシャーの下での執筆、「胃に穴」環境に耐えながら「書いた」原稿であることを読者の皆様にまずお伝えする。つまり、チタンに関する最近の情報は、8 月の San Diego（13 回チタン世界会議）に集結することになっている。その情報入手が「最近の動向」を知る最善の方法であると思う。

この小解説はその露払いにでもなればと思っている。紙面の関係と著者の能力により内容が偏ると思われるが、お許しいただければと願っている。

**2. 最近の研究・開発動向**

最近の研究・開発を製錬・精錬関係、合金開発、機能

2015年5月8日受付

\* 関西大学 化学生命工学部 工博(Dr., Eng., Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University)

改善および加工技術と大きく4つに分けて簡潔に紹介したいと思っている。この分け方でいかにどうかについては議論の余地はあるかと思うが、これで進めさせていただくことをお祈りしたい。

## 2. 1 製錬・精錬関係

クロール法とは異なる原理によるTiO<sub>2</sub>からのチタン製造プロセス、いわゆる新製錬法に関する研究は継続的に進められている。

DuらはCaCl<sub>2</sub>溶融塩中でTiO<sub>2</sub>還元をNaを利用する新規なプロセスを提案している<sup>1)</sup>。このプロセス(1173K)により、99mass%以上の純度の200~300nm程度のチタン粉末が得られることを示している。KikuchiらはCaCl<sub>2</sub>溶融塩中でのTiO<sub>2</sub>還元にあつすTiO<sub>2</sub>粒径依存性を調査し、粒径をマイクロサイズからナノサイズに微細化させることで還元速度が上昇し、かつ酸素濃度が低

減することを確認している<sup>2)</sup>。FangらはCaCl<sub>2</sub>溶融塩を用いるのではなく、チタンスラグから式(1)の反応によりTiH<sub>2</sub>を形成(773K, 1気圧H<sub>2</sub>中)させ、浸出および脱水素によりチタンを回収するプロセスを提案している<sup>3)</sup>(Fig. 1)。



β型チタン合金のスクラップを対象とした精錬に関してOhら<sup>4)</sup>は水素化脱水素法とカルシウム固相還元法(1023K)の組み合わせで、Ti-10mass%Mo粉末とTi-20mass%V粉末でそれぞれ1000massppm, 873massppmの不純物酸素濃度が達成されたと報告している。Fangらと同様にTiH<sub>2</sub>形成を基礎とした手法であり、酸素除去プロセスの可能性を示している。

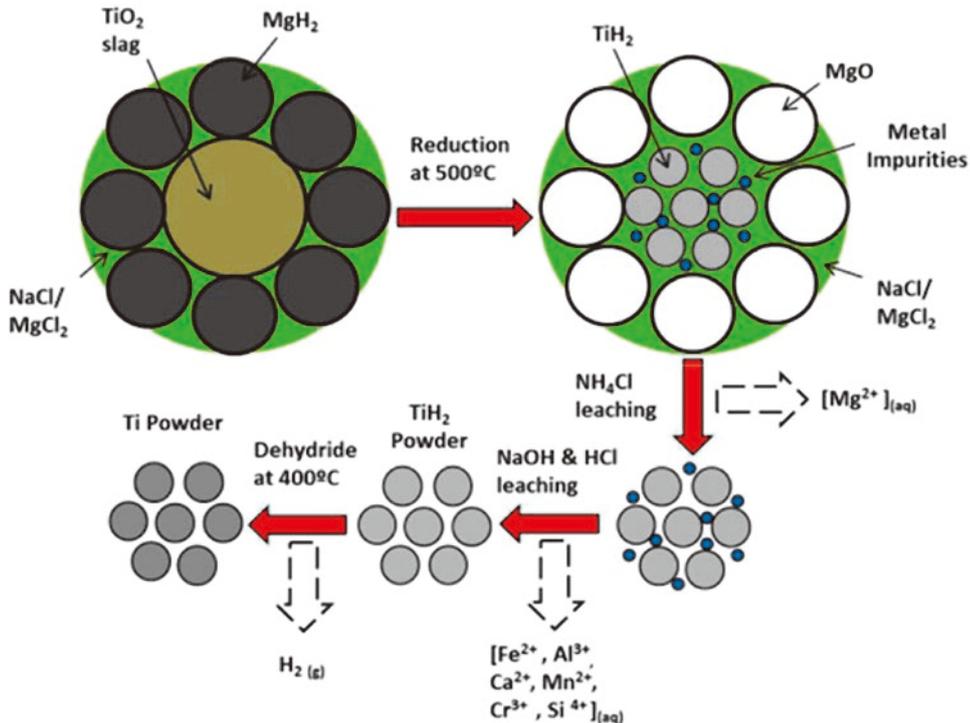


Fig. 1. Schematic illustration of three-step process for extracting Ti from upgraded Ti-slag<sup>3)</sup>.

## 2. 2 合金開発

最近の研究について論文、講演会などを合金開発の切り口で見てみると、耐熱チタン合金、生体用チタン合金、低コストチタン合金の開発が主であるように思える。

**耐熱チタン合金：**チタン合金の開発で重要な領域である耐熱部材は、航空機のジェットエンジンの軽量化という点から最重点課題として最近研究が再燃しつつある。例えば、物質・材料研究機構の御手洗グループは、新た

な析出物、酸化物、炭化物などによる新しい析出強化方法を用いて耐熱Ti合金に関する研究を積極的に進めている。その一例として、Ti-Al-Zr-Sn基本合金として、MoおよびTaさらにSiやSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>を微量添加した合金の時効析出材の機械的性質と組織について検討した結果が報告されている<sup>5)</sup>。

Table 1は作製されたTi-Al-Zr-Sn合金の組成と合金名である。

Table 1. Chemical composition of ingots<sup>5)</sup>.

Alloy name	Chemical composition (wt%)							
	Al	Zr	Sn	Mo	Ta	Si	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Ti
A1	6.7	4	2	0.5	0.5	0.05	-	Bal.
A2	6.7	4	2	0.5	0.5	0.3	-	Bal.
A3	6.7	4	2	0.5	0.5	-	0.05	Bal.
A4	6.7	4	2	0.5	0.5	-	0.3	Bal.
A5	6.7	4	2	-	-	-	0.05	Bal.

Fig. 2 は各々の合金に室温および 650 °C での圧縮試験時の応力 - ひずみ線図を示している。合金 A1 および A2 は Si 添加，合金 A3 および A4 は Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を添加している。合金 A5 は合金 A3 および A4 同様 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> を添加しているが，Mo および Ta を添加していない合金である。さらに，東北大学金研の新家グループでは，企業との共同研究で航空機用新チタン合金の研究開発を進めている<sup>6)</sup>。

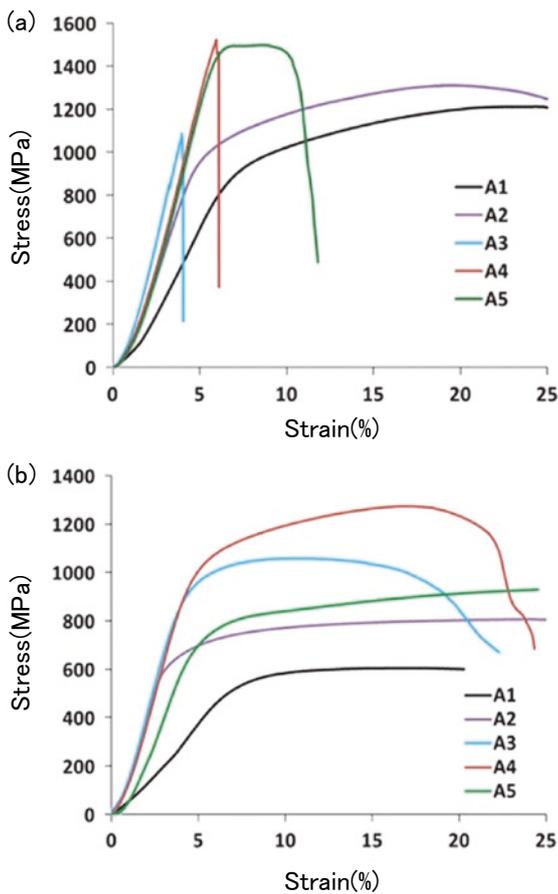


Fig. 2. Compression test at room temperature (a) and at 650 °C<sup>5)</sup> (b).

生体用チタン合金：生体骨の弾性率により近い弾性率を有する力学的生体機能化チタン合金の開発は依然

として進められている。その場合，Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr (TNTZ) 合金<sup>7)</sup>，Ti-Cr 合金<sup>8)</sup> などが代表的であり，すべてβ型チタン合金である。Ti-Cr 合金は，単に生体骨により近い弾性率（低弾性率）を有するだけでなく，変形誘起ω相析出による形状付加機能（高弾性率）も発現する。患者および整形外科医の両者の相反する要求を満たす新たな概念から開発された力学的生体機能付与β型チタン合金として注目される<sup>8)</sup>。具体的には，Ti-10 mass%Cr 合金を 1123 K で 3.6 ks 保持後，水焼入れした溶体化処理状態でのヤング率は約 85 GPa であった。それを 10 % の冷間圧延し，ヤング率を測定すると約 96 GPa，約 13 % の増加が認められたと報告されている。また，冷間圧延後の Ti-10 mass%Cr 合金で TEM-SAED を行うと，ω相特有の回折斑点が確認されたとも報告されている<sup>8)</sup>。

低コストチタン合金：低コスト化については，地殻埋蔵量の豊富な金属元素やガス成分（酸素・窒素）を主合金元素として利用する合金開発の研究と粉末冶金的手法によりインゴット法で問題であった加工プロセスを削減して低コストをめざす研究が積極的に進められている。特にβチタン合金では，地殻埋蔵量の多い Mn を主β安定化元素に採用した合金開発の研究が多く，構造用部材として Ti-Mn-1 mass%Fe-3 mass%Al 合金の熱処理挙動と機械的性質に及ぼす Mn 量の影響を検討している研究<sup>9)</sup> や低コスト生体チタン合金をめざして Ti-Mn 系合金の力学的特性を検討し，さらに，粉末冶金的手法である MIM (Metal Injection Mold) による Ti-Mn 系合金の作製<sup>10)</sup> などの取り組みもある。中国でも低コストチタン合金の開発は積極的で，用途開発の節で紹介したように，スプリング用材料として，アルミニウム当量とモリブデン当量を用いて，従来のβチタン合金の組成より低い合金元素添加量で，良好な強度-延性バランスと低いヤング率をめざした研究も報告されている<sup>11)</sup>。

元素戦略の観点からの取り組みとしては，β安定化元素である Fe，Mn，Mo および Nb などの単独または複合添加や，さらにα安定化元素である Al を加えて合金の相変態についてそれぞれの合金成分の役割などを検討する研究が積極的に行われている。Ti-4Fe-6Mn-10Mo-35Nb-7Al 合金は室温でβ単相であるが，それらを焼き戻しすることで斜方晶マルテンサイトが生成し，特異な形状記憶効果が発現することが報告されている<sup>11)</sup>。Ti-V および Ti-Nb 合金に生成する準安定相生成に関して，フォノン分散関係に基づいて解析した報告もある<sup>12)</sup>。また，第 1 原理計算に基づいた相安定性のシミュレーションに

関する研究報告も行われている<sup>13)</sup>。

さらに、形状記憶を示すチタン合金の研究開発も継続されており、特にNiフリーのチタン系形状記憶合金として、Ti-Au-Cr-Zr合金<sup>14)</sup>、Ti-Nb-Al合金<sup>15)</sup>およびTi-Nb-Cu合金<sup>16)</sup>が開発されている。生体用ではないが、リユーズ製品を意識した締結部品などへの応用をめざした高温用で動作する形状記憶チタン合金では、Ti-Ta-Al合金<sup>17)</sup>やTi-Cr-Sn合金<sup>18)</sup>の研究開発が進められている。

## 2. 3 機能改善

チタンおよびチタン合金の生物学的生体機能化に関する研究は数多くなされている。これには、チタンあるいはチタン合金に対して、ゾルゲル法<sup>19)</sup>や水熱処理<sup>20)</sup>を施すことによる生体活性ハイドロキシアパタイト表面修飾の促進や骨伝導性の改善、窒素/酸素混合ガスプラズマ処理による細胞適合性の改善<sup>21)</sup>、レーザー照射<sup>22)</sup>などを用いて表面特性を改質し、その改質での親水性制御による細胞適合性の改善、微粒子ピーニング(FPP: Fine Particle Peening)によりチタン合金表面粗さを増すことにより骨接触機能を改善する研究が進められている<sup>23)</sup>。

高強度化に関しては、ECAP法(Equal Channel Angular Pressing)<sup>24), 25)</sup>、高圧ねじり加工(HPT: High Pressure Torsion)<sup>26), 27)</sup>や多軸鍛造法(MDF: Multi-Directional Forging)<sup>28)</sup>などの強歪加工プロセスも盛んに行われるようになってきている。対象合金としては、工業用純チタン(CP-Ti)が多いが、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr合金(TNTZ)<sup>26)</sup>などの生体用チタン合金も挙げられる。強歪加工では、静的強度は明らかに上昇するが疲労強度に関しては、合金のタイプによって改善が顕著である場合とそうでない場合があることが報告されている。前者の例としてはCP-Tiであり、ECAPを施した場合と施さない場合のCP-Ti製人工歯根の疲労強度の比較では、ECAPを施すことによりCP-Ti製人工歯根の疲労強度がより改善されることが報告されている<sup>24)</sup>。後者の例であるTNTZ合金では、HPTを施した場合であるが、それほど疲労強度が改善されないとの報告がある<sup>29)</sup>。CP-Tiは $\alpha$ 相(HCP構造)からなり( $\alpha$ 型チタン合金)、TNTZは $\beta$ 相(BCC構造)からなる( $\beta$ 型チタン合金)であることから、合金のタイプにより、強歪加工による疲労強度の改善が顕著であったり、不明瞭であったりする可能性があると思われるが、詳細を明確にするにはさらなる検討が望まれる。

高強度・延性化で注目されるのは、 $\beta$ 型チタン合金での変形双晶誘起塑性(TWIP: Twinning-Induced Plasticity)を利用した取組みである。例えば、溶体化したTi-10Cr合金では、引張強さおよび均一伸びは、それぞれ、約1200 MPaおよび30%と高強度・高延性であり、加工硬化が著しい<sup>30)</sup>ことが示されている。これは、変形双晶の形成によりもたらされている。これに関しては、酸素を添加することにより改善されることが報告されている<sup>31), 32)</sup>。

疲労強度の改善では、レーザーピーニング<sup>33)</sup>やキャビテーションピーニング<sup>34)</sup>、プラズマ窒化ならびに短時間熱処理および微粒子衝突(FPB: Fine Particle Bombarding)<sup>35)</sup>からなる複合処理が注目される。

## 2. 4 加工技術

加工の第一目的である形状を付与する例としてはチタン合金の微細長尺加工を、刃先の弾性変形に対応した補正制御システムを導入したNC旋盤加工によって達成した報告がある<sup>36)</sup>。カテーテルや内視鏡カメラなど、腹腔鏡下手術器具の製造技術への応用が期待されている。また、NaCl結晶とチタン合金粉末を放電プラズマ焼結法(SPS: Spark Plasma Sintering)で焼結した焼結材からNaClを溶解して作製した多孔質チタン材が報告されている<sup>37)</sup>。

形状付与でなく組織制御をめざした加工の例としては、高圧ねじり加工(HPT)などの報告がある。JiangらはTi-15Mo合金をHPT加工した材料を等温時効し、Fig. 3に示されているように針状 $\alpha$ 相の析出に先んじて超微細な等軸 $\alpha$ 相の析出が起こることを見だしている<sup>38)</sup>。

一方、吉松らは純チタンをHPT加工することで起こる $\omega$ 変態について、電気抵抗分布の変化から評価可能であることを報告している<sup>39)</sup>。Satoらは、冷間溝圧延(CGR: Cold Groove Rolling)を施したTi-12 mass%V-2 mass%Al合金を等温時効したときのマイクロ組織を観察し、CGRによって針状 $\alpha'$ マルテンサイトが微細な $\alpha'$ 粒に変化することを見出している<sup>40)</sup>。これを時効(573 K, 500 h)すると、回復が起こるにもかかわらず、時効前に比べて硬さがおよそ50%上昇した。HAADF-STEM観察の結果、 $\beta$ 析出物が微細に分散していることが認められた。

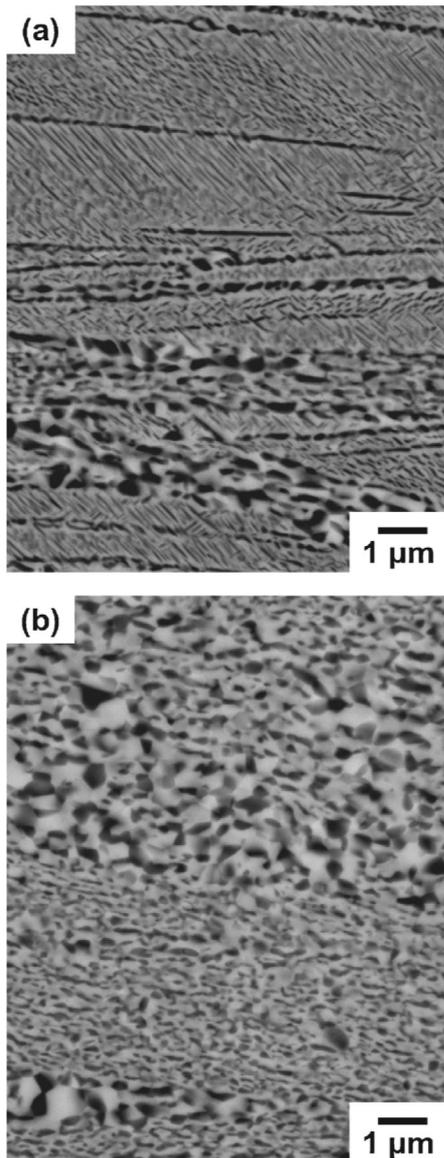


Fig. 3. SEM backscattered electron images with high magnification of HPTA sample treated at 923 K at surface region (a) and at central region (b).

HPTA: High Pressure Torsion and Aging.

### 3. まとめに替えて

このチタンに関する最近の研究を纏めてさせていただくにあたり、軽金属学会で纏められた「年間レビューチタンおよびチタン合金」<sup>41)</sup>を参考にさせていただいたことを明記することで、謝意の表明をするとともにお許しいただきたい。

今回の纏めを振り返ると、チタン製錬についてはいろ

いろと取り組んでおられるが、残念ながら「これだ!」というものは見つかっていないように思える。さらに、その工程で作製されたものは粉末であることが多いように思える。

合金開発や加工技術から見ると、トータルの低廉化をめざした研究が多いように思える。また、チタンの耐熱合金の研究が再び脚光を浴び始めているように思える。さらに表面の機能化も含めると高歪加工方法の応用は継続的に研究が進められている。

機能化については、やはり医療用の表面改質について積極的に研究が進められており、その原理について明確になる兆しも予感される状況にもある。

内容にかなり偏りがあり、前述の「年間レビューチタンおよびチタン合金」<sup>41)</sup>の内容の繰り返しも捉えることができるかもしれないが、このような内容であっても読者の方々に少しでもお役に立てば幸いである。

(文 献)

- 1) C. Du, Z. Wang, J. Hou, S. Jiao and H. Zhu: *Metall. Mater. Trans. B*, **45**(2014) 1750-1756.
- 2) T. Kikuchi, M. Yoshida, S. Matsuura, S. Natsui, E. Tsuji, H. Habazaki and R. O. Suzuki: *J. Phys. Chem. Solids*, **75**(2014) 1041-1048.
- 3) Z. Z. Fang, S. Middlemas, J. Guo and P. Fan: *J. Am. Chem. Soc.*, **135**(2013) 18248-18251.
- 4) J-M. O, K-M. Roh, B-K. Lee, C-Y. Suh, W. Kim, H. Kwon and J-W. Lim: *J. Alloys Compd.*, **593**(2014) 61-66.
- 5) J. Murugesan, D. Ping and Y. Yamabe-Mitarai: *Mater. Prop. Microstruct. Process.*, **625**(2015) 131-139.
- 6) M. Nakai, M. Niinomi, J. Hieda, K. Cho, Y. Nagasawa, T. Konno, Y. Ito, Y. Itsumi and H. Oyama: *Mater. Sci. Eng. A*, **594**(2014), 103-110.
- 7) H. Yilmazer, M. Niinomi, K. Cho, M. Nakai, J. Hieda, S. Sato and Y. Todaka: *Acta Mater.*, **80**(2014), 172-182.
- 8) H. H. Liu, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda and K. Cho: *Scripta Mater.*, **82**(2014), 29-32.
- 9) 池田勝彦, 上田正人: 日本金属学会 2014年秋期講演大会概要, (2014.9), 379.
- 10) 趙研, 新家光雄, 仲井正昭, P.F. Santos, 伊藤芳典, 池田勝彦: 日本金属学会 2014年秋期講演大会概要, (2014), 340.
- 11) X. L. Zhao, S. C. Sun, L. Wang, Y. D. Liu, J. D. He, G. F. Tu: *Mater. Trans.*, **55**(2014), 1455-1459.

- 12) 竹元嘉利, 井尻政孝, 滝川新, 田中達也, 瀬沼武秀: 日本金属学会 2014年秋期講演大会概要, (2014), 394.
- 13) 小林千悟, 菅生三月, 阪本辰顕: 日本金属学会 2014年秋期講演大会概要, (2014), 365.
- 14) Y. Shinohara, M. Tahara, T. Inamura, S. Miyazaki and H. Hosoda: *Mater. Trans.*, **56**(2015), 404-409.
- 15) 小梶智也, 田原正樹, 稲邑朋也, 細田秀樹, 宮崎修一: 日本金属学会 2014年秋期大会講演概要, (2014), P24.
- 16) 猪股大, 田原正樹, 稲邑朋也, 細田秀樹, 宮崎修一: 日本金属学会 2014年秋期大会講演概要, (2014), P27.
- 17) T. Niendorf, P. Krooss, E. Batyrsina, A. Paulsen, Y. Motemani, A. Ludwig, P. Buenconsejo, J. Frenzel, G. Egger and H. J. Maier; *Mater. Sci. Eng. A*, **620**(2015), 359-366.
- 18) M. Ikeda, D. Sugano, S. Matsuda and M. Ogawa; *Mats. Trans.* **46**(2005), 1604-1609.
- 19) 稗田純子, 新家光雄, 仲井正昭, 趙 研, 松原綾香: 日本金属学会 2014年春期大会後援概要, (2014), 190.
- 20) 上田正人, 池田勝彦: 日本金属学会 2014年秋期大会講演概要, (2014), 356.
- 21) 平野満太, 山根美佐雄, 大津直史: 日本金属学会 2014年秋期大会講演概要, (2014), 348.
- 22) 小塚太郎, 山根美佐雄, 大津直史: 日本金属学会 2014年秋期大会講演概要, (2014), 337.
- 23) Y. Oguchi, T. Akahori, T. Hattori, H. Fukui and M. Niinomi: *Mater. Trans.*, **56**(2015), 218-223.
- 24) X. Zhao, X. Yang, X. Liu, C. T. Wang, Y. Huang and T. G. Langdon: *Mater. Sci. Eng.*, **607**(2014), 482-489.
- 25) R. B. Figueiredo, E. R. de C. Barbosa, X. Zhao, X. Yang, X. Liu, P. R. Cetlin and T. G. Langdon: *Mater. Sci. Eng. A*, **619**(2014), 312-318.
- 26) H. Yilmazer, M. Niinomi, K. Cho, M. Nakai, J. Hieda, S. Sato and Y. Todaka: *Acta Mater.*, **80**(2014), 172-182.
- 27) M. Shirooyeh, J. Xu and T.G. Langdon: *Mater. Sci. Eng. A*, **614**(2014), 223-233.
- 28) 三浦博巳, 小林正和: *チタン*, **62**(2014), 191-193.
- 29) H. Yilmazer, M. Niinomi, K. Cho, M. Nakai, J. Hieda and Y. Todaka: Abstract of 2014 Fall Meeting of Japan Institute of Metals and Materials, (2014), 163.
- 30) H. H. Liu, M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda and K. Cho: *Scripta Mater.*, **82**(2014), 29-32.
- 31) H. H. Liu, M. Niinomi, M. Nakai, K. Cho and K. Narita: *Acta Biomater.*, **12**(2015), 352-361.
- 32) 岡本惇志, 古賀紀光, 土山聡宏, 高木節雄: 日本金属学会 2014年秋期大会概要, (2014), J14.
- 33) W. Jia, Q. Hong, H. Zhao, L. Li and D. Han: *Mater. Sci. Eng. A*, **606**(2014), 354-359.
- 34) 仲井正昭, 新家光雄, 成田健吾, 趙 研, 高桑脩, 祖山均: 軽金属学会第 127回秋季大会講演概要, (2014), 159-160.
- 35) 津田千嘉, 刈屋翔汰, 森田辰郎: 日本金属学会 2014年秋期大会概要, (2014), J11.
- 36) 松木徹: *チタン*, **64**(2014), 12-14.
- 37) Y. S. F. Lantang, E. Kobayashi, H. Tezuka, T. Sato: *Mater. Trans.*, **55**(2014), 1428-1433.
- 38) B. Z. Jiang, K. Tsuchiya, S. Emura, X. H. Min: *Mater. Trans.*, **55**(2014), 877-884.
- 39) 吉松佑樹, 長岡孝, K. Edalati, 有田誠, 堀田善治: 軽金属学会第 127回秋期大会講演概要, (2014) 187-188.
- 40) K. Sato, H. Matsumoto, A. Chiba, T. J. Konno: *Mater. Trans.*, **55**(2014), 763-767.
- 41) 新家光雄, 池田勝彦, 小林郁夫, 成島尚之: 年間レビュー「チタンおよびチタン合金」, *軽金属*, **65**(2015), 8号掲載予定