

特殊鋼

2020
Vol.69 No.4

7

The Special Steel

特集／チタン・チタン合金のやさしい解説



IV. チタン・チタン合金の開発動向

大阪大学 大学院工学研究科 なか の たか よし
 マテリアル生産科学専攻 教授 **中野 貴由**

まえがき

チタン (Ti) およびTi合金は、優れた力学的信頼性と耐環境性を併せ持つことから広範囲な用途での応用が期待されている。Ti合金の開発動向としては、新規の合金設計は一段落ついたところといえる。今後の設計・研究開発指針としては、航空宇宙・エネルギー用途では強度・延性バランスを示す材料開発が、医療用途では低弾性挙動を發揮する材料開発が必要とされる。加えて、先端技術開発としては、新規プロセスによる高効率化および高付加価値化を可能とする製造工程の確立、加工熱処理による組織制御、さらには積層造形 (Additive Manufacturing, AM) 法に代表される新たなプロセス活用によるTiおよびTi合金の高機能化が進められている。

Ti材料の輸出量は2008年のリーマン・ショック後にV字回復を果たし、2015年前後で再び低迷期を迎えたものの、2019年までは航空機産業での需要増で年間5%程度の伸びを示してきた¹⁾。2020年はCOVID-19感染症のパンデミックによるサプライチェーンの分断や、各国でのロックダウンに起因した航空機需要減少の影響を受け、TiおよびTi合金の開発・製造も他の産業と同様に経済復興までしばらく低迷期が続きそうである。

しかし、今だからこそTiおよびTi合金は景気変動に強い高付加価値材料としての地位獲得を期待される場所である。

◇ 高強度Ti合金の開発

Ti合金の開発は、主として航空宇宙・エネルギー関連分野などでの幅広いニーズに対して、高強度化と良好な延性の獲得を目指し、**図1**に示されるような、合金設計、プロセス技術、熱処理により達成される²⁾。力学特性は、体心立方 (bcc) 構造を示すβ相と六方最密 (hcp) 構造を示すα相の混合比や相安定性、さらには層状組織、等軸組織、混合組織といった組織構成、さらには結晶集合組織などに強く依存する。共晶反応による層状組織形成は、一般に高強度・低延性を示し、例えば、Ti_{70.5}Fe_{29.5} (以降、断らない限りmass%で示す) 鑄造合金の降伏応力は約1,900 MPaと極めて高いが、圧縮破壊ひずみは3%程度である。一方で、層状組織と等軸組織などからなる混合組織は、強度・延性バランスに優れ、Ti_{68.8}Nb_{13.6}Co₆Cu_{5.1}Al_{6.5}鑄造合金では、(TiCo+βTi) 共晶層状組織と粗大β粒からなるバイモーダル組織を示し、13.5%もの伸びと1,130 MPaの降伏応力を示すことを特長とする³⁾。

多面的に見て良好な特性を示す最先端航空機用

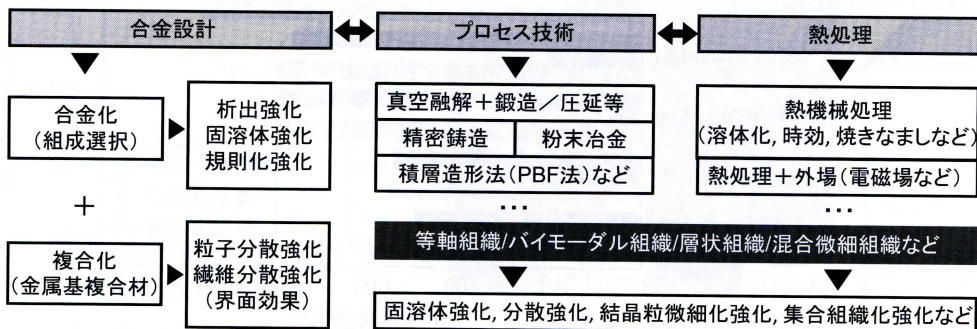


図 1 TiおよびTi合金の高強度化のための研究開発指針 (文献2より改変引用)。

のTi合金は、異なる10元素程度の組み合わせと組織制御で開発されている²⁾。例えば、Tiに添加される元素の安定性の観点からは、主に β 相安定化元素であるNb、Mo、Ta、Fe、Cr、Co、Niを含む場合には、Ti-Fe-Nb基合金やTi-Fe-Ta基合金などが設計されている。 α 相安定化元素としてのAl、Ge、Ga、In、Biを利用した際には、Ti-Al-Nb基合金やTi-Fe-In基合金などが、中性元素としてのSn、Zr、Mg、La、Hf、Ceでは、Ti-Zr-Fe-Mn基合金やTi-Fe-Sn基合金などが開発されている。Ti合金の力学特性は、侵入型固溶元素としての酸素(O)、窒素(N)、炭素(C)などにも強い影響を受け、少量の存在は力学特性にとって有利に作用するが、一定量以上の添加は逆に特性劣化へとつながる。相構成の観点からの強度・延性バランスは、 α 相よりは、($\alpha + \beta$ 相)もしくは β 相を母相とすることが望ましい。

一方で、Tiを利用する高強度化に対する挑戦的な試みとしては、配置のエントロピーを高めたハイエントロピー合金(HEA)が研究開発段階にある。ハイエントロピー合金は、一般に5元系以上からなる单相の不規則合金であり、耐熱材料として開発途上である⁴⁾。さらに、Tiの生体適合性を活かしたTiNbTaZrMo合金は、日本で初めて開発され

た高強度な生体用ハイエントロピー合金(BioHEA)として、研究開発が進められている⁵⁾。

◇ 低弾性Ti合金の開発

高強度Ti合金は本質的に高弾性率を示すが、生体親和性の高いTiおよびTi合金は生体内での利用、中でも骨代替医療デバイスとして期待されることから低弾性特性が必要とされる。歯科用インプラントでは、純Ti材料もしくは、Ti-6Al-4V合金などが用いられ、さらに高強度特性が必要な整形外科用インプラントでは、Ti-6Al-4V合金、Ti-6Al-7Nb合金などが主として利用されている。こうしたTiおよびTi合金はいずれも100 GPa程度の弾性率を示すことから、生体骨弾性率の10~30 GPaに比べて高く、生体骨には応力遮蔽が生じる。そこで応力遮蔽防止を目的に不安定 β 相を利用した低弾性合金の開発が進められている⁶⁾。図2には、代表的な生体用 β 型Ti合金の各種力学特性を示す。その中でも、新家らによって日本で開発されたTi-29Nb-13Ta-4.6Zr合金は生体用低弾性TNTZ合金として良く知られている⁷⁾。近年では、TNTZ合金の溶解性の改善を目的に、TaをCrで置換したTi-20Nb-5Cr-4Zr(TNCZ)合金が開発されている⁸⁾。

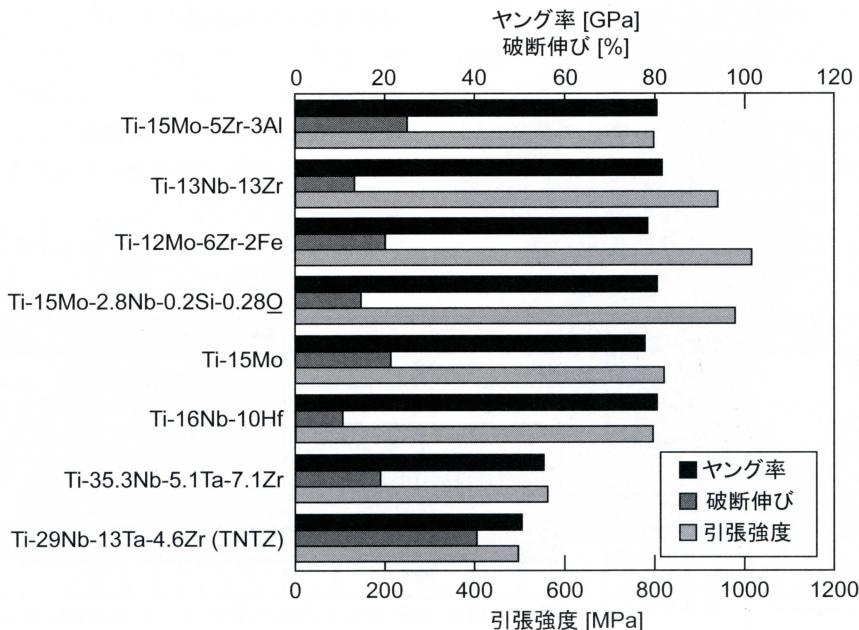


図 2 代表的な生体用 β 型Ti合金の弾性率、伸び、引張強度(文献6より改変引用)。

◇ 金属積層造形 (AM) プロセスによる合金開発と組織・結晶方位制御

TiおよびTi合金の高機能化は、図1で示したように、合金組成探索のみならず製造プロセスによっても達成することができる。近年、合金組成探索、形状制御、溶融/凝固や繰り返し熱処理による組織制御・結晶集合組織制御、部位毎の特性制御などを同時に可能とする金属積層造形法、中でも粉末床溶融 (Powder Bed Fusion, PBF) 法が注目されている⁹⁾。

金属PBF法は、金属粉末を出発材料として、その粉末を敷き詰めたパウダーベッド (PB) に熱源であるレーザービームや電子ビームを照射し、任意の部分で溶融/凝固させ、層毎に繰り返した後、未溶融部分の粉末を取り除くことで複雑な構造を含む3次元造形体を作製するプロセスである⁹⁾。通常、Ti合金造形体を作製するには、目的組成の合金粉末を用いて造形を行う。

しかしながら、金属PBF法は、粉末の溶融・凝固プロセスを経ることから、合金粉末を作製することなく純元素粉末を用いることでTi合金の作製が可能になる。例えば、Ti₈₀X₂₀ (X=Cr, Nb, Mo, Ta) (at.%) 合金において、系統的な研究がなされている¹⁰⁾。いずれもXはTiにおけるβ相安定化元素である。

図3には、純元素粉末を出発材料にしたTi-20at.% Cr合金における結晶粒径、セル成長時のセル間隔の走査速度 (v) 依存性と実際の結晶集合組織のIPF (Inverse Pole Figure) マップを示す。

一般に投入エネルギー量は単位面積もしくは単位体積当たりのエネルギー密度として、それぞれ J (J/mm^2)、 E (J/mm^3) で表され、以下の2式で算出される。

$$J = \frac{P}{v \cdot w} \quad (1)$$

$$E = \frac{P}{v \cdot w \cdot h} \quad (2)$$

ここで、 P は出力 (この場合は、レーザー出力)、 w は走査ピッチ、 h は積層厚みである。図3では単位面積当たりのエネルギー密度 (J) が、 $\sim 3 \text{ J}/\text{mm}^2$ でほぼ一定となるように造形している。つまりエネルギー密度が一定であっても、組織や結晶方位は、抜熱量、温度分布などに基づく溶融池形状、固/液界面移動速度、温度勾配などにより決定されていることを意味する。特に、図3におけるA条件 ($v=800 \text{ mm}/\text{s}$) では、弱い結晶集合組織を形成するものの多結晶様になるのに対し、B条件 ($v=1,200 \text{ mm}/\text{s}$) では $\langle 100 \rangle \langle 001 \rangle$ の単結晶様組織を示す。こうした結晶集合組織の形成は、層毎に90°回転しつつレーザー照射することで達成され、Ti-15Mo-5Zr-3Al合金での報告¹¹⁾と一致する。

以上より、金属PBF法を駆使することで、純元素粉末を出発材料とした場合には、造形条件の最適化により様々な組成の合金開発が可能となり、加えて材料組織制御や結晶集合組織の制御をも探索可能であることを示している。Ti合金における組成依存的な e/a (1原子あたりの価電子数) の低下は、弾性率の結晶学的異方性へとつながることが知られていることから¹²⁾、金属PBF法を単なる

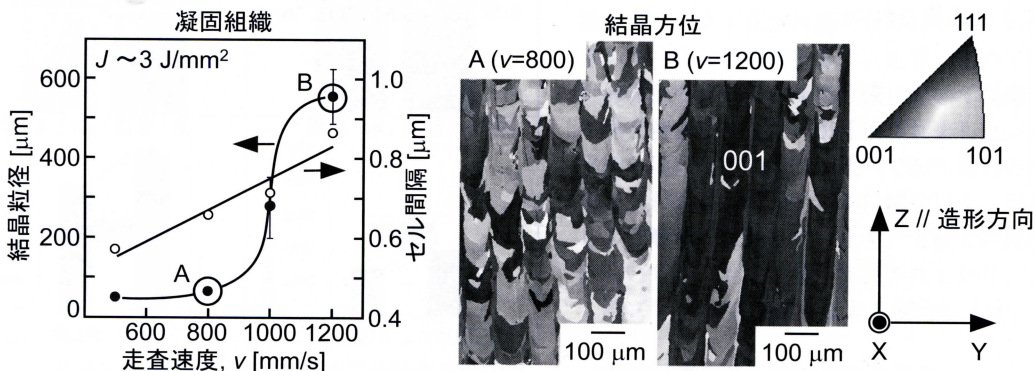


図3 レーザ方式金属PBF法による純元素粉末を用いて積層造形されたTi-20at.%Cr合金造形体の組織と結晶方位 (IPF) マップ (文献10より改変引用)。

外部・内部形状の成型法として利用するだけでなく、新たなTi合金開発への組成探索や組織・結晶方位制御を行うための新たなプロセスとして捉えるべきである。

金属積層造形法はIoT (Internet of Things) の申し子ともいえるべきプロセスであり、サプライチェーンの確保や物流革命にもつながる。同時に造形雰囲気制御が可能なモールドレス手法であるため、金属積層造形法は、活性の高いTiおよびTi合金にとって、不純物混入の少ない成型品を合金設計から形状・組織・結晶方位制御による機能発現に至るまで具現化できる新規プロセスとして、今後の期待は極めて高い。

むすび

TiおよびTi合金は、航空宇宙・エネルギー関連分野では高強度・延性バランスの最適化された材料の開発、生体材料関連分野では低弾性合金の開発が進められている。その手法としては合金組成の探索のみならず、製造プロセスや熱処理などが重要であり、それを同時に行うことができる新規プロセスとして、金属積層造形法の活用が今後益々期待される。

謝 辞

本研究の一部は、内閣府が主導するSIP (戦略的イノベーション創造プログラム)「統合型材料開発システムによるマテリアル革命」(管理法人: JST)、日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究(S)「骨異方性誘導のための「異方性の材料科学」の構築(研究代表者: 中野貴由)」(18H05254)の支援により実施された。

参 考 文 献

- 1) チタン 68 [2] (2020) 1-198
- 2) L. Kang, C. Yang: A review on high-strength titanium alloys; microstructure, strengthening, and properties, *Adv Eng Mater.* 21 (2019) 1801359; 1-27
- 3) I. V. Okulov, M. Bönisch, U. Kühn, W. Skrotzki, J. Eckert: Significant tensile ductility and toughness in an ultrafine-structured $Ti_{68.8}Nb_{13.6}Co_6Cu_{5.1}Al_{6.5}$ bi-modal alloy, *Mat Sci Eng A* 615 (2014) 457-463
- 4) 乾晴行 (編): ハイエントロピー合金、内田老鶴圃、東京 (2020)
- 5) M. Todai, T. Nagase, T. Hori, A. Matsugaki, A. Sekita, T. Nakano: Novel TiNbTaZrMo high-entropy alloys for metallic biomaterials, *Scripta Mater.* 129 (2017) 65-68
- 6) M. Niinomi (ed.): *Metals for Biomedical Devices* (2nd Edition), Woodhead Publishing, UK (2019)
- 7) D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, T. Tashiro: Design and Mechanical Properties of New β -Type Titanium Alloys for Implant Materials, *Mat Sci Eng A* 243 (1998) 244-249
- 8) 日下恵太、小柳禎彦、高林宏之: 生体用 β 型チタン合金TNCZの開発、電気製鋼 86 [1] (2015) 57-60
- 9) 中野貴由: 連載講座 (チタンの基礎講座 6) チタンのAdditive Manufacturing (付加製造)、軽金属 67 [9] (2017) 470-480
- 10) T. Nagase, T. Hori, M. Todai, S. H. Sun, T. Nakano: Additive manufacturing of dense components in beta-titanium alloys with crystallographic texture from a mixture of pure metallic element powders, *Materials & Design* 173 (2019) 107771; 1-10
- 11) T. Ishimoto, K. Hagihara, K. Hisamoto, S. H. Sun, T. Nakano: Crystallographic texture control of beta-type Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy by selective laser melting for the development of novel implants with a biocompatible low Young's modulus, *Scripta Mater.* 132 (2017) 34-38
- 12) S. H. Lee, M. Todai, M. Tane, K. Hagihara, H. Nakajima, T. Nakano: Biocompatible low Young's modulus achieved by strong crystallographic elastic anisotropy in Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy single crystal, *Journal of Mech Behav Biomed Mater.* 14 (2012) 48-54