日本におけるチタン研究開発の新しい展開

萩原 益夫*

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 55, No. 11 (2005), pp. 532-536

New evolution in titanium research and development in Japan

Masuo HAGIWARA*

Keywords: titanium shipment in Japan, recent titanium R&D in Japan

1. はじめに

チタンは、表1に示すように、数々の優れた特性を持つ極めて魅力的な金属であり、航空機、化学工業などの伝統的重工業分野から民生分野、機能分野までの多くの分野において新たな用途展開が期待されるこれからの金属である。

日本でのチタン関連の研究開発は、バブル崩壊後の一時期停滞を余儀なくされたが、4~5年前よりバブル期以前とは内容を異にする新しい研究開発活動が活発に行われるようになってきた。具体的には、新しい精錬法の研究開発、低弾性率・高強度合金の研究開発、形状記憶・光触媒などの機能合金の研究開発、建築土木、船舶、スポーツ・レジャー、医療・福祉分野への積極的な参入などである。

本報では、まず、日本のチタン産業の動向、過去におけるチタン合金の開発の成果などを概観し、次にチタンの各分野

での今後の展開が期待される新しい研究課題の代表例を取上げ、その内容を紹介してみたい。

2. 日本のチタン産業の動向

2.1 日本のチタン産業の構成

スポンジチタンを製造する精錬メーカーとして、東邦チタニウムおよび住友チタニウムの2社がある。以前は日本曹達および昭和タイタニウムも精錬を行っていたが、チタンの需要が低迷した時期に撤退した。純チタンインゴットおよび合金インゴットの製造は上記2社のほかに神戸製鋼所が行っている。インゴットの加工メーカーには新日本製鐵、JFE スチール、住友金属工業、神戸製鋼所、大同特殊鋼などがある。このように日本のチタン生産では（後述の合金開発を含めて）、鉄鋼会社が重要な役割を果たしている。チタンの業界団体として、JIS規格の制定などを行う日本チタン協会がある。鉄鋼業界でいう日本鉄鋼連盟に相当する団体である。チタンを専門に扱う学術団体はない。学術発表は、主として日本金属学会、日本鉄鋼協会、軽金属学会の講演大会で行われている。

2.2 日本のチタン生産量の推移

図1に日本チタン協会が集計した国別チタン展伸材（インゴットに鍛造・圧延等を施した加工品のこと）の出荷量の推

表1 チタンの特性と用途

軽量高強度	チタンの比重は4.5で、銅の半分、鉄の60%程度の軽さ。単位重量当たり、工業用純Tiは工業用純Alの約6倍、普通鋼の約2倍の強度。 用途：航空機機体構造材、航空機・自動車のエンジン部材など
高耐食性	海水中では耐食性は白金に匹敵し、ステンレス鋼より優れる。 用途：海水淡水化装置、石油化学熱交換器、屋根材、生簀など
生体適合性	金属アレルギーの心配がなく、人体に優しく安全。 用途：人工骨、歯根などの各種医療用・福祉用機器
不燃性	不燃材料としても認定されている。
その他	形状記憶特性、水素吸蔵性、極低温特性、超伝導特性、ファッション性にも優れる。

図1 チタン展伸材の国別出荷量の推移¹⁾

* 物質・材料研究機構 (〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1)。National Institute for Materials Science (1-2-1 Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki, 305-0047). E-mail: HAGIWARA.Masuo@nims.go.jp

受理日：平成17年7月12日

移を示す¹⁾。ソ連邦の崩壊に伴い、1991年以降ロシアでの生産は急減した。またアメリカ、EU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、チタン材の出荷も低迷している。これに対して中国では、2001年頃からの需要の伸びは著しく、内需だけを比較するとすでに日本の国内総需要量を追い越したとのことである。

日本でのチタン展伸材の出荷は、図で示すように、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。1995年の出荷量は9,134トンであったが、2003年には13,838トンに増加した。この年の全世界の展伸材の出荷量は60,601トンであったので、日本の出荷量は世界の約23%を占めていることになる。また近年の航空機需要の回復、中国向け輸出の急増などで、2004年の出荷量は17,387トンにまで急激に増加した。2005年もこの傾向は続く予想されている。なお日本でのスポンジチタンの出荷量も順調に推移し、1995年は15,715トンであったが2004年には26,233トンまで急増した。

2004年におけるチタン展伸材の国内需要および輸出は、それぞれ、8,573トンおよび8,814トンである。また国内需要の内訳は、化学工業：10.7%、電力：8.8%、電解：11.2%、プレート熱交換器：11.8%、建築土木：0.4%、スポーツ・レジャー：3.5%、民生品：7.8%、販売業者向け：20.2%、航空機：4.8%、自動車：12.8%、などである。ここ数年は特に自動車（二輪車も含む）向けが急増しており、1995年での51トンのお荷量に対して2004年では1,098トンにまで増加した。20倍強の伸びである。また販売業者向けも1995年と比較して倍増の勢いである。

また過去より現在に至るまで、輸出を含めて出荷の中で合金の占める割合は8%前後に過ぎない。一方米国では、出荷量の半分以上が合金である。このように日本では純チタン製品が中心であるが、米国では合金製品が過半数を占めるという違いがある。

以上のようにチタンの出荷は国内外で順調に推移しているが、とは言え、他の金属素材と比較した場合に出荷量は極めて少量である²⁾。現在世界の粗鋼、アルミニウムおよびステンレス鋼の生産量は、それぞれ、73000万トン、2000万トンおよび1300万トンであるが、チタンは6万トンに過ぎない。ステンレス鋼の約0.5%弱である。チタンの普及を妨げている最大の要因はステンレス鋼の3~4倍もする値段の高さである。このチタンの高コスト体質は、(1) 現行の精練プロセスでは電力を多大に消費する、(2) 鍛造性、切削性などの加工性能の悪さに起因して部材の製造コストが他の合金と比較して著しく高い、(3) 少量の生産のため、スケールメリット効果が見込めない、などに起因している。

2.3 日本のチタン研究成果の発信

表2に2003年7月にハンブルグで開催された第10回チタン世界会議での国別の発表件数、出席者数を示す。日本からは77件の発表がなされ、会議主催国のドイツに次いで2番目の多さであった。このように日本は、チタンの研究開発の分野でも間違いなく世界のトップレベルにある。なお次の第11回チタン世界会議は、2007年6月に京都で開催される。

3. 日本におけるチタン合金の研究開発

日本でのチタン研究は、戦後間もなく始まった。最初はチ

表2 第10回チタン世界会議（2003年7月13日~18日、ハンブルグ）での発表件数および出席者数

		発表件数	出席者数
1	ドイツ	89	144
2	日本	77	94
3	アメリカ	62	80
4	中国	51	57
5	イギリス	44	63
6	フランス	34	48
7	ロシア	18	38
8	韓国	17	20

タン精練の研究である。その後の日本でのチタンの研究開発の歴史は、日本の経済情勢の動きと表裏一体の関係にある。すなわち、(1) 黎明期からバブル期まで、(2) バブル崩壊後、(3) 新しい展開が期待されるこれからの時期、の三つに区分されよう。

3.1 黎明期からバブル期まで

この時期には、日本の高度経済成長に歩調を合わせて各産業分野に適応する用途別のチタン合金が数多く開発された。各範疇での代表的合金と開発年度、開発メーカー名を表3に示す。この表より、日本のチタン合金の開発は、主として鉄鋼メーカーにより行われたことがわかる。

この時期には、チタン製品をより安価に製造することを意図して、あるいは特性の向上を意図して、精密鑄造法、粉末冶金法、拡散接合法などの（ニア）ネットシェイプの製造プロセスも種々試みられた。例えば大同特殊鋼ではLEVICASTと称する浮遊真空鑄造法を開発し、一回の操業で多数の自動車用途のチタン合金製部材を製造することに成功した⁴⁾。また豊田中央研究所、金属材料技術研究所では素粉末混合法プロセスに改良を加え、溶解材と同等かそれ以上の疲労特性を持つ部材の製造に成功した。

3.2 バブル崩壊後

上述のようにバブル期までは合金開発やプロセスの開発・改良に多くの人材と資金を投入したが、このような努力にもかかわらずチタンの使用量は緩やかな増加であり、ステンレスの使用量に匹敵するまでには至らなかった。特に合金への需要は低迷を極めた。合金低迷の一番の大きな理由はその値段があまりにも高いという認識から、自動車などの大量の使用が期待される産業分野への適用が期待したほど伸びなかったからである。そのため特にバブル崩壊後は、日本経済の低迷とも相まって、チタン合金開発の現場も大幅な縮退を余儀なくされた。鉄鋼会社では、チタン合金の研究開発に従事する研究者・技術者が激減した。

このことよりバブル崩壊から2000年頃までは「如何にしてチタンの値段を下げるか！」という観点から、チタンの低コスト化について多方面からの検討がなされた。精練、溶解などの製造プロセスに関しては、各工程のより一層の効率化が議論された。また連続鑄造法の可能性も議論された。合金開発に関しては、バブル期以前からのAl, Feなどの低廉元素のみで構成される合金の開発が、バブル崩壊後も継続して行われた。

しかしながら、メーカー側では、既存の製造プロセスは完成

表3 日本で開発された主要なチタン合金³⁾

合金タイプ, 合金名	開発メーカー・年度	特徴	用途
1) 耐食合金 Ti-0.5Ni-0.04Ru (TICOREX) JIS Gr.21~23, ASTM Gr.13~15 Ti-0.5Pd-0.3Co (SML-ACE) JIS Gr.19~20, ASTM Gr.30~31 Ti-0.4Ni-0.1Cr-0.03Ru-0.01Pd (KS ACOT) JIS Gr.14~15, ASTM Gr.30~34	日本鉱業 (1985 年) 住友金属 (1988 年) 神戸製鋼 (1990 年)	耐酸腐食性	化学プラント, 発電・淡水化プラント, 熱交換器チューブ
2) 高強度合金 Ti-15Mo-5Zr-3Al (KS 15-5-3) Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe (SP700) AMS 4899-4964	神戸製鋼 (1970 年) NKK (1989 年)	冷間加工性・高強度 熱間加工性・超塑性	汎用 ゴルフクラブ, 航空機部品
3) 高冷間加工性・鍛造性合金 Ti-20V-4Al-1Sn (SAT-2041CF) Ti-22V-4Al (DAT51) JIS Gr.80 Ti-16V-4Sn-3Al-3Nb (KS 16-4-3-3)	住友金属 (1986 年) 大同特殊鋼 (1986 年) 神戸製鋼 (1991 年)	冷間加工性 冷間鍛造性	ゴルフクラブ, 眼鏡フレーム 自動車部品 (バルブスプリング, リテーナー)
4) 低コスト型合金 Ti-Fe-O-N (Super TIX 800), Ti-Fe-3.5~5.5Al (Super TIX 1000) Ti-0.35O-0.35Fe (KS 100), Ti-0.3O-0.5Fe-0.6Si (KS 120)	新日鉄 (1990, 1994 年) 神戸製鋼	高強度, 高延性	眼鏡フレーム, 時計, ゴルフクラブ
5) 高温用合金 Ti-6Al-4Sn-3.5Zr-3Mo-1Nb-0.3Si (DAT54) Ti-6Al-4Sn-4Zr-1Ta-0.5Mo-0.35Si (KS 6-4-4-1-Ta)	大同特殊鋼 (1993 年) 神戸製鋼 (1993 年)	高耐熱温度 耐熱クリープ強度	自動車エンジンバルブ 航空機エンジン
6) その他 Ti-6Al-4V-10Cr-1.3C (STA-64AW) Ti-5Al-3Mo-4Zr	住友金属 (1989 年) NKK (1990 年)	高耐摩耗性 生体親和性	摺動部品 人工骨

の域に達しており効率化の追求による低コスト化は行き着くところまで行ったという認識のようである。残るは革新的な精練技術の出現を待つだけ, という状況にある。

またバブル崩壊後は用途対象として非航空機分野, すなわち合金以外での用途拡大を模索した時期でもある。すなわち建材, スポーツ用品, 二輪車の排気マフラー, 日用品, 装飾品などの分野で新規需要の開拓が積極的に試みられた。これらの分野では, 主として工業用純チタンが用いられている。この時期にチタンの需要が増加傾向にあったのは, これら民生用途の工業用純チタンの生産増が寄与したからである。

4. 日本におけるチタン研究開発の新しい展開

日本のチタン産業が今後も引続き世界のトップランナーの地位を維持して行くためには, 新規用途の開拓による事業規模の拡大が必要不可欠である。また高付加価値チタン合金の研究・開発を継続的に行うなどして, 日本が持つ高い合金開発力, 技術力を今後も維持し, さらには発展させることが重要である。

このような状況になるためには, 前提として, 新たな合金需要の出現が不可欠であるが, ここ数年前より日本でのチタン合金需要が爆発的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, したが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がある (トヨタ, フォルクスワーゲンなど)。特にフォルクスワーゲン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 (図 2)。(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研究開発活動が活発に行われるようになってきた。これらの今後の進展が期待される研究については, 参考文献 4) および 5) を参照されたい。本報では代表例を以下に紹介してみたい。

4.1 連続式酸化物直接精錬

現行の精錬法であるクロール法は, 酸化チタン (TiO_2) をいったん TiCl_4 に転換し, これを Mg で還元して純チタンを得るものである。最近, ケンブリッジ大学の Fray らの研究グループは, 酸化チタン原料を焼結し電極として成形後, これを熔融 CaCl_2 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。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。Fray らの研究を契機に熔融塩電解を利用する酸化チタンの還元プロセスについての関心が高まり, 日本では京都大学の小野, 鈴木らが OS 法と呼ばれるプロセスを, また東京大学の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の竹中らは, 直流エレクトロスラグ溶解法を利用し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製造プロセスを検討している。一方, 東邦チタニウムおよび住友チタニウムは, 新しい直接還元法の実用化を目指して, 今年よ

り経済産業省の支援の下で4年間のプロジェクト研究に着手しようとしている。またアメリカでも Timet 社が中心となり企業組合が設立され、国からの資金(13.5億円)を得て4年間の実用化プロジェクトをすでに開始している。

このように米、英、日本では酸化物直接還元プロセスを鋭意開発中であり、今後の発展を大いに期待するところである。

4.2 合金開発

4.2.1 高強度、低弾性率、超弾性、高塑性変形能合金

豊田中央研究所の斉藤らが中心となり、標記のような優れた特性を持つ合金(ゴムメタルと称している)の開発およ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。本研究の発端は、ある組成において、ヤング率が40GPa程度に急激に減少することが見出されたことにある。このヤング率の急激な減少は、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_o が約2.87, Md 値が約2.45eV に対応した組成のときに生じることが判明した。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。図3にゴムメタルのヤング率-引張強さの関係を一般の金属材料のそれと比較して示す。一般の金属材料では、ヤング率と引張強さは比例関係にあるが、ゴムメタルのそれはこの傾向から離れたところがあり、低ヤング率にもかかわらず非常に高い強度を示すことがわかる。その他のゴムメタルの特徴は、以下のようである。①弾性変形能が2.5%と超弾性的な性質を有する、②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、③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、④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強さ(2,000MPa以上)に達し、しかも延性を維持している、⑤室温以下の温度で強加工を施してもまった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。

4.2.2 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40GPa)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。豊橋技術科学大学の新家らはTi-29Nb-13Ta-4.4Zrなる組成の合金を提案した。図4は、本合金にスウェーピングによる冷間加工を施した場合の引張特性の変化を示している。加工率の増大とともに0.2%耐力、引張強さは増加し、84%程度の加工率ではTi-6Al-4V ELIと同程度の強度に達している。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ている。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。

東北大学の大内らは超微細組織を持つ $\alpha+\beta$ 型チタン合金を対象に、またNIMSの何国らはTi-(Ta, Nb)-Cu-Ni-Si系ナ

図2 自動車用サスペンションスプリングコイル
左：チタン合金製、右：ばね鋼製

図3 金属材料のヤング率と引張強さの関係

ノ構造チタン合金を対象に、生体用途としての合金開発を行っている。

4.2.3 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およ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。

東京工業大学の細田らは、これまでに、Ti-Nb-Al, Ti-Nb-Sn, Ti-Mo-Gaなどの形状記憶効果を示す合金を見出してきた。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およびTiNi-TiPd擬二元合金、TiNiにZrやHfを添加した合金のように80°C以上の高温度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。

4.2.4 低廉元素のみから構成される高加工性チタン合金

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。関西大学の池田らは、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

図4 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金溶体化材の引張特性と冷間圧延率の関係

図5 Ti-4.3Fe-7.1Cr-(Al) 合金における引張強さと絞り
の関係

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。図5に示すように、Ti-4.3Fe-7.1Cr(-Al) 合金では、引張強さ：1,000~1,200MPa、絞り：50~60% という良好な結果が得られている。

4.2.5 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°C が限界である。また γ -TiAl は、その使用上限温度は 850°C 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°C 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。今まで開発された O 相基合金の中で代表的な合金として Ti-22Al-27Nb がある。

NIMS の萩原らは、より高温特性の優れた O 相基合金の開

図6 NIMS で開発した Ti-22Al-20Nb-2W 合金のクリープ曲線

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。図6に NIMS 開発の Ti-22Al-20Nb-2W の 650°C、310MPa 条件下でのクリープ曲線を示す。従来の Ti-22Al-27Nb と比較して、クリープ特性は大幅に向上していることがわかる。

5. おわりに

2004 年の日本のチタン産業は、スポンジチタンおよび展伸材とも史上最高の出荷量を記録した。この好況はこれからもしばらくは持続すると予測されている。そのためメーカ側では、製造設備の増設を検討しているとのことである。

バブル崩壊後はチタンの研究開発も縮退を余儀なくされたが、最近また活発化してきた。本文で述べたように、新しいチタン直接還元精錬法、格段に優れた特性を持つ合金の開発、生体・福祉機器用途および航空機・自動車向けの合金開発というように従来路線の延長線上にはない、別な範疇の研究開発課題が数多く出現してきたからである。チタン生産および研究開発とも今後の新しい展開が大いに期待される。

参考文献

- 1) 秋山俊一郎：日本鉄鋼協会「体心立方系チタン合金の新しい展開」成果報告会概要集 (2005 年 3 月), 1-2.
- 2) 石井満男：軽金属学会第 73 回シンポジウムテキスト「チタンの最新技術と商品への展開」(2004 年 2 月), 5-12.
- 3) 鈴木昭弘, 岡部道生, 加藤時夫：日本鉄鋼協会「耐環境高機能チタン材料」フォーラム調査研究成果報告集 (1999 年 3 月), 84-88.
- 4) 日本金属学会「チタン材料の新展開」シンポジウム予稿 (2002 年 10 月), 1-38.
- 5) 日本金属学会セミナーテキスト「チタン合金の研究・開発の最前線」(2004 年 8 月), 1-59.