

© 1983 ISIJ

チタンおよびチタン合金



草道英武*・松本年男**

Titanium and Its Alloys

Hidetake KUSAMICHI and Toshio MATSUMOTO

1. はじめに

チタンは新しい金属であり、工業的規模での生産に成功したのは約30年前である。現在、チタンの主要生産国は、ソ連、米国、日本、英国、独国、中国などであり、全世界のチタン鉄塊生産能力は約14万tである。表1に世界のチタン鉄塊の製造能力を示す。現在、チタンは、鉄、アルミニウム、銅、亜鉛、鉛、ニッケル、マグネシウム、錫について生産量第9位の金属に成長した。チタンはやがて錫を抜いて第8位の金属となり、今

世紀末にはマグネシウムを抜いて第7位となり、来世紀には鉄、アルミニウムにつづく第3の金属に成長することが期待される¹⁾。

チタンの応用分野を表2に示すが、“軽く、強く、錆びない”という三大特色を応用した分野に主用途を有する。チタンは他にも優れた材料特性を持つので、将来多くの産業分野に利用されるようになり文明の進歩とともに人類社会になくてはならぬ金属となるであろう。

2. チタンの資源

チタンの原料として現在利用されているのは、ルチル鉱石 (TiO_2 分90%以上) とイルメナイト鉱石 (TiO_2 分約50%) である。チタン鉱石の世界埋蔵量は約7億tである²⁾。チタンは地殻中に豊富にあり、アルミニウム、鉄、マグネシウムについて4番目に多い。地下16

表1 チタン鉄塊の生産能力 (t)

製造会社	1981年	1983年(推定)
日本		
神戸製鋼	5 400	7 200
大阪チタニウム	—	2 400
日本ステンレス	1 200	1 200
関東特殊鋼	1 200	1 200
大同特殊鋼	—	600
東邦チタニウム	3 000	3 000
日本鉄業	1 200	1 200
小計	12 000	16 800
米国		
TIMET	16 200	16 200
RMI	10 800	10 800
OREMET	5 400	7 200
Martin Marietta	4 500	5 400
HOWMET	4 500	4 500
Teledyne Wah Chang	900	1 350
Laurence	1 350	1 350
Wyman Gordon	—	1 350
Viking	1 350	1 350
Frankel	—	450
小計	45 000	51 300
ヨーロッパ		
IMI	4 000	6 000
TEW	1 400	1 800
Krupp	1 200	2 500
Cezus	1 000	1 000
Heraeus	200	200
小計	7 800	11 500
自由世界総計	64 800	79 600
ソ連	54 000	54 000
中国	2 400	3 600
全世界総計	121 200	137 200

表2 チタンおよびチタン合金の主たる用途

航空機用構造材	航空機、ミサイルの機体部品材料、ジェットエンジンやロケットの部品材料、磁気浮上列車クライオスタット、自動車のクラランク軸、コンロッド、バルブ、スプリング材、深海調査船、原子力潜水艦および救難艇、高速艇
車輌部品	
深海艇	
化学装置用および公害防止機器	酢酸、アセトン、アセトアルデヒド、テレフタル酸、尿素、アクリロニトリル、カプロラクタム、メラミン、製紙・パルプ、硝酸、し尿処理
用耐食材	公害防止等のプラントの反応塔、蒸留塔、濃縮器、熱交換器、バルブ、ポンプ、配管、計器等の機器材料
海水利用産業用耐食材	火力・原子力発電用タービン復水器用復水管・管板、海水淡化装置用蒸発管・管板、製鉄、石油精製、その他の海水冷却熱交換器材料、船用各種熱交換器材料
電解用電極材	ソーダ電解、次亜塩素酸ソーダ電解、二酸化マンガン電解、銅電解、芒硝電解等の電極、電気メッキ用治具
通信機器、光学器材、医療材料、スポーツ用品	マイクロホン、受信器、ステレオスピーカー等の振動板、カメラのシャッター部品、時計部品、医療用人工骨、医療用機具、ゴルフシャフト、ラケット、登山用具

昭和58年3月31日受付 (Received Mar. 31, 1983)

* (株)神戸製鋼所神戸本社 理博 (Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakino-hama-cho Chuo-ku Kobe 651)

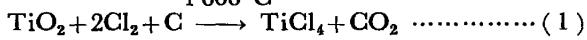
** (株)神戸製鋼所チタン本部 工博 (Titanium Metals Division, Kobe Steel, Ltd.)

kmまでの地殻中に鉄の1/10、クロムの20倍、ニッケルの30倍、銅の60倍含まれている²⁾。我が国には砂鉄が無尽蔵にあるが、この中にはチタンが10%前後含まれている。将来技術の進歩によつては、ルチル鉱石やイルメナイト鉱石に頼らなくてもこの砂鉄からの精錬の可能性もある。

3. スポンジチタンの精錬法^{3)~5)}

酸化チタン TiO_2 を金属チタンに還元するには、まず TiO_2 を塩素化する。

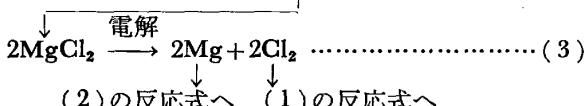
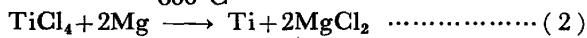
1000°C



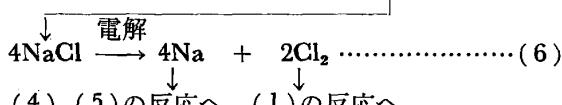
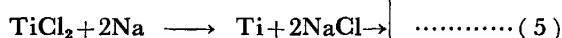
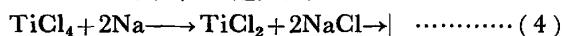
四塩化チタン $TiCl_4$ は室温では液体であるが、空気ふれると空気中の水分と激しく反応して白煙状の酸化チタンとなる。この $TiCl_4$ を真空中または不活性ガス中で還元してスポンジチタン(海綿状)とするには主として3種類の方法がある。 $TiCl_4$ を Na により還元する方法、 Mg により還元する方法および溶融塩電解法である。現在、工業的規模で生産に応用されているのは、前2者である。

1) クロール法 (Mg 還元法)

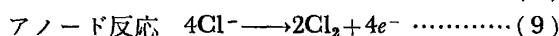
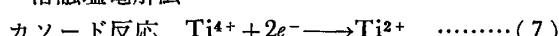
800°C



2) ハンター法 (Na 還元法)



3) 溶融塩電解法⁵⁾



世界的にみてクロール法が主流であり、他は約20%を占めるハンター法である。これは、単に Na に比べて Mg の取り扱いの容易さに起因している面が多い。我が国では1回の生産量は2~10tである。また、両方法によるスポンジチタンの品質にはそれぞれ特長があり、優劣はつけ難い。

従来、チタンの精錬にはアルミニウム地金の約2倍である30~40kWh/kgの電力が必要であつた。スポンジチタン・メーカーの製造合理化により、電力は現在約25kWh/kgであり、近い将来の目標として20kWh/kg以下にまで下げるよう努力されている。スポンジチタンの製造原価中電力費は約30%を占めており、将来は20%

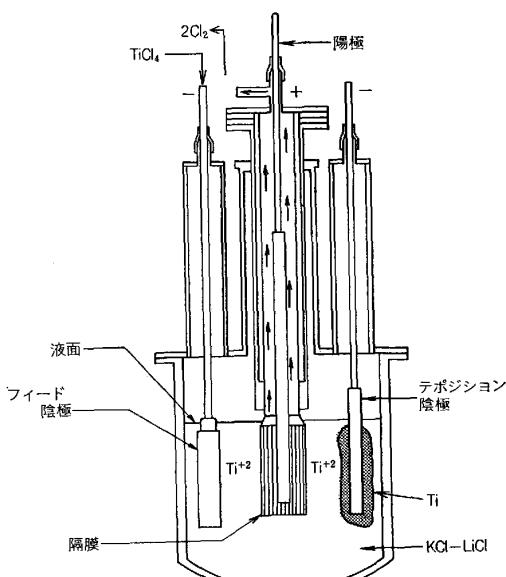


図1 溶融塩電解法⁵⁾

程度までに低減されるものと予想される。

溶融塩電解法は開発途上にあるが、本法は電力消費量が少なく、注目されている方法である。基本構造を図1に示すが、この方法は500~600°CのKCl-LiCl浴中に複数のカソード、すなわちフィードカソードとデポジションカソードを備え、フィードカソードでは供給された $TiCl_4$ が(7)式にしたがつて2価のチタンイオンに変化する。デポジションカソードで(8)式によつてスポンジチタンを電着させる。この方法によるスポンジチタンの純度は非常に良好であつて、 O_2 、 N_2 、 Fe 、 Cl が非常に低い。将来製造量が増える可能性もあり、チタン粉末冶金への応用も期待される。しかし、本法には技術的問題点が多くあり、例え隔膜の材質と形状、電極配置、浴組成などの問題が克服されなければならないといわれている。

4. チタンの溶解

スポンジチタンは多孔性であり、塩化物を少量含有しているので真空中で溶精して鉄塊とする必要がある。チタンの融点は高く1650°Cであり、酸素、窒素、炭素等と激しく反応するため通常のるつぼでは使用に耐えない。このため、チタンの溶解には真空中またはアルゴンガス中で水冷銅るつぼが使われる。現在、国内外ともに大規模に工業化されているのが5~10t鉄塊の消耗電極式アーク溶解法である。スポンジチタンを室温でプレスにより固めたものを消耗電極とし、真空中でアーク溶解する。一度溶解したものはさらに1回、あるいは特別な仕様の場合には2回アーク溶解して鉄塊とする。本法では電極からの不純物混入がなく、かつ真空中で溶解するのでスポンジチタンに含有される揮発成分や水素が除去されて高品質の鉄塊が得られるのみならず、高速度、高

表 3 チタン各種溶解法の特性比較⁶⁾

特 性	溶 解 法			
	消耗電極式アーカ溶解法	非消耗電極式アーカ溶解法	電子ビーム溶解法	プラズマ・ビーム溶解法
溶解原料とその形状	スパンジやスクラップを棒状の消耗電極に成形したものを使用する。 2次溶解では、1次溶解のインゴットを電極とする。	あらかじめ、スパンジやスクラップを装入するほかは供給装置からチヤージする。 1次溶解は非消耗式だが、2次溶解は消耗式。	消耗電極として成形したものを使用するが、1部はスパンジや、スクラップの細片をチヤージする。	左に同じ
溶解能力	最大(約 10 t)	大	小	中
溶解時の真空度	10 ⁻² ~10 ⁻³ Torr	20~25 Torr のアルゴン雰囲気	10 ⁻³ ~10 ⁻⁴ Torr	10 ⁻¹ ~10 ⁻³ Torr のアルゴン雰囲気
溶解速度 (600 kW)	他の方法に比較して最も速く約 25 kg/min (2次溶解) である。	1次溶解例 約 10 kg/min	溶解例 約 2 kg/min	溶解例 約 5 kg/min
精錬効果	H, Mg, Cl などについて除去しうる。	期待できない上に電極の微量消耗による汚染が問題となる。	消耗電極式の場合とほぼ同じ。	消耗電極式の場合とほぼ同じだが電極の微量消耗による汚染が避けられない。
成分のコントロール	消耗電極中に合金元素を均一に添加しておけば、合金成分のコントロールは良好。	比較的良好	蒸気圧の高い成分のコントロールには特別の工夫をする。	比較的良好
ホール形状	深い	深い	浅い	浅い
操作と保全	溶解操作は容易である。炉本体ではなく、電極の製造所への取付け等が必要である。	溶解操作は特に問題なし。装置が単純なため保守は容易であるが、電極の清掃と交換が必要である。	他の方に比べて操作は若干複雑であるが、特に問題はない。保守は複雑である。	操作は特に問題ない。トーチのノズルと電極の交換が問題である。
電力効率	0.5~0.8 kWh/kg	1.5~2.5 kWh/kg	1.5~2.5 kWh/kg	約 2 kWh/kg

表 4 チタンが他の耐食材料と競合する代表的な工業利用分野

利用分野	工 業 分 野		
	主な機器・構成材料	主たる使用(腐食)環境	競合相手材料
火力・原子力発電	復水器・伝熱管	流動海水 (常温)	銅合金 耐海水ステンレス鋼
海水淡化化	蒸発器・伝熱管	流動ブライン (常温~高温)	銅合金
石油精製	熱交換器・伝熱管	ハイドロカーボン (Cl ⁻ , H ₂ S, NH ₃)	銅合金 ステンレス鋼
硝酸関連 (合成繊維など)	塔槽類・板熱交換器・管	硝酸	ステンレス鋼
ソーダ電解	電解槽・電極 熱交換器・管 塔槽類・板	ブライン・Cl ₂ ブライン・Cl ₂ NaOH	黒鉛 ニッケル合金 ステンレス鋼
紙・パルプ	漂白塔・板	NaOH・Cl ₂ ClO ₂ ・NaOCl	ニッケル合金
各種電解	電解槽・電極 (MnO ₂ , Cuなど)	(MnO ₂) MnSO ₄ +H ₂ SO ₄ (Cu) CuSO ₄ +H ₂ SO ₄	黒鉛・鉛合金 銅

電力効率で大容量の溶解ができる利点がある。その他、チタンには各種の溶解法があり、各種溶解法の特性比較を表 3⁶⁾に示す。電子ビームやプラズマ・ビーム溶解法は、電極を作製しないでスクラップやスパンジチタンから直接溶解できるなどの特色を有するので、装置の性能等の技術的向上と相まって、今後特殊目的用の優れた溶解法として注目される。

5. 純チタンミル製品および材質特性

純チタンミル製品のほとんどは一般工業用に使用される。純チタンは耐食材料としての用途が主であり、表 4 にチタンと競合相手材料の主要応用分野例を示す。自由世界において一般工業用ミル製品の全チタン生産量に占める割合は約 25% (1万 t) であり、日本の総生産はそ

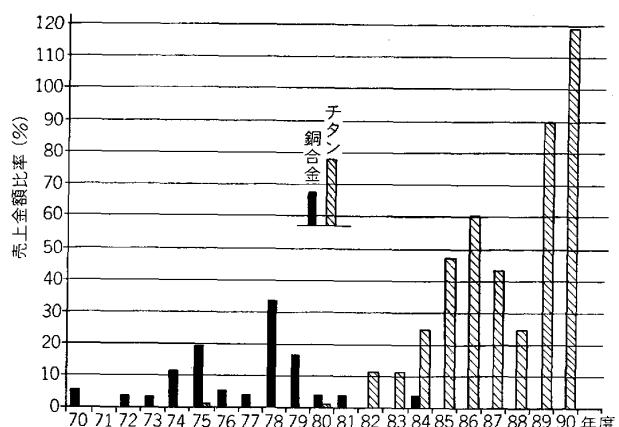


図 2 日本における原子力発電所での復水器用伝熱管使用実績と予想(運転ベース)

の中の約 50% を占める (1980 年)。我が国においては全チタンミル製品の 95% 以上は一般工業用純チタン材である。自由世界における一般工業用ミル製品の中では火力、原子力発電等の熱交換器用薄肉溶接管が最も多く、50~60% を占め、ついで電解用電極材としてのチタン板が約 25% である。図 2 に示すように我が国においても原子力発電所における海水冷却熱交換器用チタン管の有用性が認識され、将来に向かつてチタン管の応用が増加し続けることが予測される。1970 年代後半までは銅合金であった原発復水器用伝熱管は、1982 年東京電力・福島原子力発電所 II-1 号機以来、すべての原発はチタン管に変わった。管端部の管板も従来黄銅板であったが、これら原発の復水器では管板もチタン材に変わり、いわゆるオールチタン製復水器が世界で初めて出現した。

純チタンストリップおよび薄肉溶接チタン管の製造工程の模形図を図 3, 4 に示す。大型純チタン鋸塊は、最

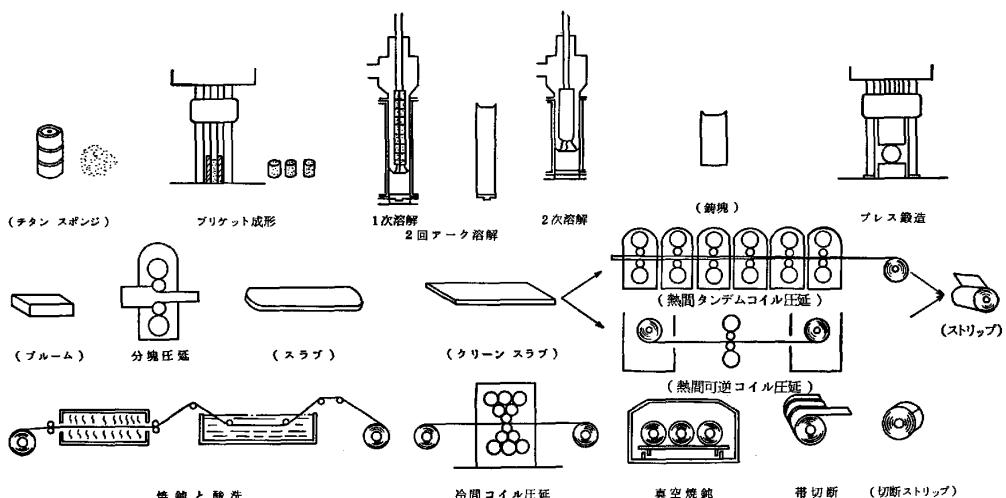


図3 チタニウムストリップの製造工程

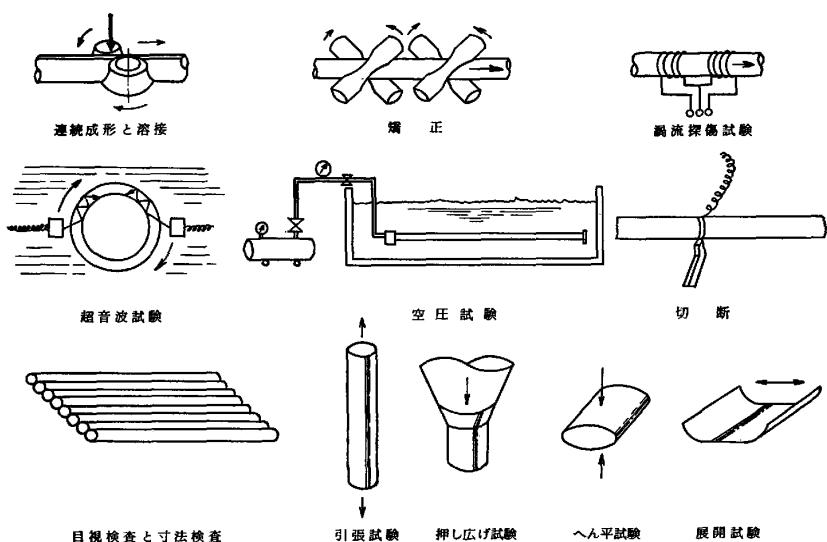


図4 薄肉溶接チタン管の製造工程

新鋭の鉄鋼大型圧延設備を使用して分塊圧延、熱間連続圧延あるいは熱間可逆圧延、さらに冷間圧延を行うことにより肉厚 0.5~0.7 mm のチタニウムストリップに製造される。このストリップは大型真空炉で脱水素を兼ねて焼鈍 (700°C) され、スリットされて細幅ストリップとなり、さらに連続成形、TIG 溶接、矯正を経て直径 18~36 mm の薄肉溶接チタン管（写真1）となる。渦流探傷、超音波さらに空圧試験による非破壊検査後、この溶接チタン管はそのままあるいは焼鈍工程を経て使用に供される。

純チタンの材質的特徴をまとめると次のようである。

- 1) 結晶構造は低温の稠密六方晶 (α 相) から 885°C で高温の体心立方格子 (β 相) に変化する。
- 2) 比重は 4.5 で鋼の約 60% であり、強さ/密度の比が金属の中では最高である。
- 3) 比熱、熱伝導度および電気抵抗は、オーステナイト・ステンレス鋼とほぼ同じである。鋼より比重が小さ

いので、熱しやすく、さめやすい。

- 4) 磁性がなく、透磁率は 1.00 である。
- 5) 熱膨張係数は $9.0 \times 10^{-6} \text{ cm/cm}^{\circ}\text{C}$ で、炭素鋼のそれとほぼ等しく、オーステナイト・ステンレス鋼の約 50% である。
- 6) 疲れ強さ/引張強さの値が 0.5 以上で大きい。
- 7) 比較的高温までのクリープ性質が優れている。
- 8) 低温脆性を示さない。
- 9) 溶接性が優れている。
- 10) 成形加工が容易であり、エクセリン値は 12~15 mm の値を示す。
- 11) 塩化物が存在しても酸化性環境に対しては完全に耐食である。
- 12) 工業用純チタンの強度は不純物として含まれる酸素が大きく寄与している。また鉄はわずかではあるが強度に寄与していることが統計的研究によつて明らかとなつている。工業用純チタンのスラブ材での引張強さ TS は



写真1 薄肉溶接チタン管

次の重回帰式で表される。

$$TS(\text{kgf/mm}^2) = 0.0117x_1 + 0.0053x_2 + 28.310 \dots (10)$$

(標準偏差 $\sigma = 2.096 \text{ kgf/mm}^2$)

ただし, $x_1 = \text{O}_2 \text{ ppm}$, $x_2 = \text{Fe} \text{ ppm}$

チタンはガス成分である酸素, 窒素また不純物元素である鉄, 炭素等の添加により硬化するが, 工業的には酸素添加によつて強度調整されるのは, 酸素は容易かつ均一に固溶させやすいこと, また同一硬度で比較すれば酸素によつて硬化させると比較的靱性低下が少ないことなどの理由による。工業用純チタン板の引張性質, 化学成分規格を表5⁷⁾に示す。熱交換器用伝熱管に最も多く使用されるのは引張強さが 35 kgf/mm²以上の JIS 第2種材である。

チタンの延性や靱性低下に大きな影響を与えるのは水素である。純チタンに対する水素固溶度は次式によつて

与えられ, 室温におけるそれは 20~30 ppm であり, これ以上の水素は水素化物となつて析出する。 α チタン中への水素固溶度 $C(\text{ppm})$ は⁸⁾,

$$C(\text{ppm}) = 8.60 \times 10^4 \exp(-2.52 \times 10^3 / T) \dots (11)$$

水素脆性は応力集中, 歪み速度, 試験温度, 水素濃度および化学成分, 組織による影響を複雑に受ける。使用中の対策としては, 水素吸収を防ぐことにつきる。

チタンの標準電位は -1.87 V(SCE) と低く, 本来活性な金属であるが, 不働態域(酸化被膜安定電位域)が広く, 孔食等の局部腐食をおこしにくい。 TiO_2 を主成分とする酸化皮膜が多くの環境中で非常に安定である。競合材料との比較においてチタンの耐食性の特徴を図5⁹⁾, 表6¹⁰⁾に示す。これらの図, 表からチタンの耐食性の特徴は次のようにまとめられる。

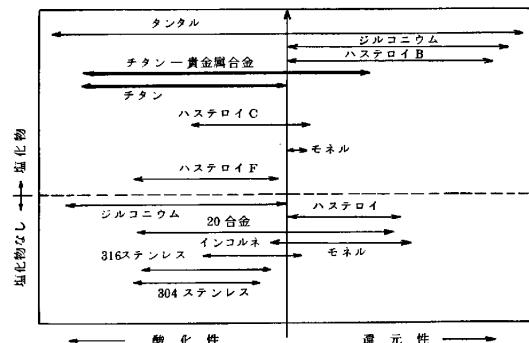
1) 硝酸のような酸化性の環境で耐食性が優れてい る。

2) 塩化物環境で耐食性が極めて良好である。

3) 硫化物, 湿潤塩素ガスに対して完全に耐食性である。

4) 還元性の酸に対しては非耐食性であるが, 貴金属添加によつて還元性雰囲気であつても耐食性を保持するようになる。表5に示した Ta や Pd 入り合金がその例である。

チタンはハロゲンイオン, 特に塩素イオンに対して極めて耐食性が優れているが, このことが, 冷却海水が流れる臨海火力, 原子力発電所の復水器用熱交換器にチタ

図5 各種金属材料の耐食性領域を示す模式図⁹⁾表5 純チタン板(JIS H4600)の機械的性質, 化学成分および耐食チタン合金の例⁷⁾

組成	状態	引張性質			化学成分(%) および備考			
		引張強さ (kgf/mm ²)	耐力 (kgf/mm ²)	伸び (%)	O ₂	N ₂	H ₂	Fe
工業用純チタン								
JIS 1種	焼なまし	28~42	17以上	27以上	0.20以下	0.05以下	0.013以下	0.20以下
JIS 2種	焼なまし	35~52	22以上	23以上	0.20以下	0.05以下	0.013以下	0.25以下
JIS 3種	焼なまし	49~63	35以上	18以上	0.40以下	0.07以下	0.013以下	0.40以下
耐食チタン合金								
Ti-0.15 Pd (JIS 2種ベース)	焼なまし	35~52	22以上	23以上	ASTM G7			
Ti-0.3Mo-0.8Ni	焼なまし	49以上	35以上	18以上	ASTM G12			
Ti-5Ta (JIS 2種ベース)	焼なまし	35~52	22以上	23以上	神戸製鋼 KS 50 Ta			

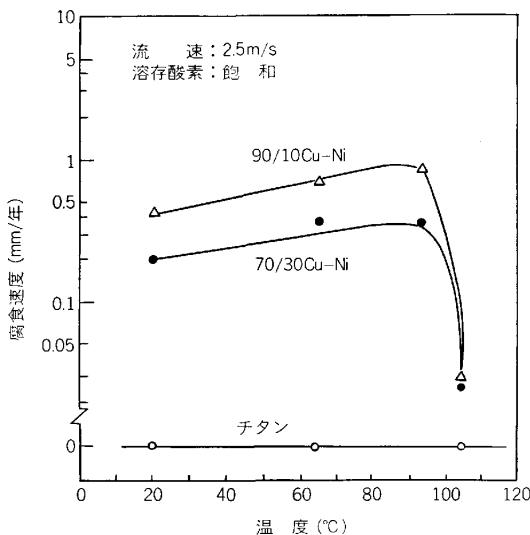
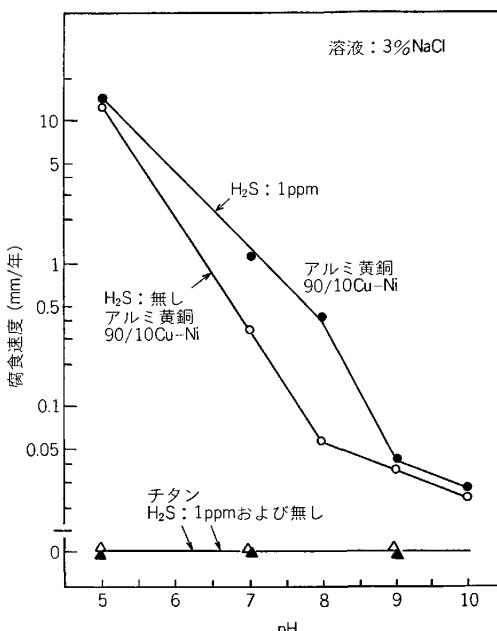
表 6 チタン、ステンレス鋼、ニッケル基合金および銅の耐食性¹⁰⁾

腐食性媒質	濃度(%)	温度	チタン	ステンレス鋼(SUS316)	ニッケル基合金(ハステロイC)	銅
塩 酸	5 10	室温 室温	A C	C C	B C	C C
硫 酸	5 10	室温 室温	A C	A C	A C	B B
硝 酸	30 68	室温 室温	A A	A B	A C	C C
酢 酸	100	室温 室温	A A	A A	A A	C C
苛性ソーダ	20 40	室温 室温	A C	A B	A A	A B
塩化第二鉄	30	室温 室温	A A	C C	B C	C C
塩化ナトリウム	飽和 (20°C)	室温 室温	A A	B C	A B	A B
硫化ソーダ	10	室温 室温	A A	A B	A A	C C
塩素ガス	100% (Wet)	室温 室温	A	C	C	C
硫化水素ガス	100% (Wet)	室温 室温	A	A	B	C

A: 完全耐食(腐食速度 0.13mm/年以下)

B: 使用可能の腐食(腐食速度 0.13~1.3mm/年)

C: 耐食性なし(腐食速度 1.3mm/年以上)

図 6 流動海水中における Ti, Cu 合金の腐食速度におよぼす海水温度の影響¹⁰⁾図 7 3%NaCl 溶液中における Ti と Cu 合金の腐食速度におよぼす pH と H₂S の影響¹¹⁾

ノ管が有効に使用される大きな理由である。いくつかの試験条件のもとで海水中におけるチタンの耐食性試験およびチタン伝熱管を実際使用した場合の耐食性調査結果を、チタンの競合相手材料である銅合金、ステンレス鋼と対比して、図 6~8^{10)~12)}、表 7¹³⁾、8¹⁴⁾に示す。これらの中から、高温、低 pH 海水であっても、デボジット・アタック（異材が繰り返し打撃すること）が存在しても、チタンは銅合金に比較して桁外れに優れた耐食性を示す。表 7 に示すように、伝熱管に要求される広範囲の各種腐食要因に対してチタンは他競合材料に比べてそれぞれの因子に対して最高の評価を受け、完璧な耐食性を示す。表 8 に実際運転された海水使用復水器におけるチタン管と各種銅合金管の損傷割合を示すが、チタン材の優秀性が立証されている。

チタンは海水中における耐すきま腐食性にも優れた材料である。海水中で使用される構造物は必ずすきま構造をとるといつてもよいので、海洋構造物材料にとって海水耐すきま腐食が良好であることが重要である。海水中におけるすきま腐食性を改善した高 Cr-高 Mo 系の耐海水ステンレス鋼が開発されているが、図 9¹⁵⁾に示すように、チタンはより低 pH、高温まですきま腐食を生じなく信頼性が高い。

耐食性、耐すきま腐食性をさらに向上させた表 5 に示したような耐食チタン合金もあり、またより安価で、かつ局部的に実施可能な PdO/TiO₂ 被覆処理チタン材も

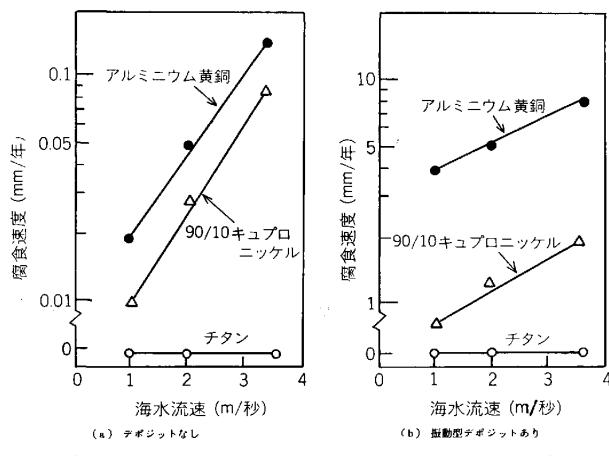
表 7 各種復水器管材料の相対的耐食性¹³⁾

腐食原因	アドミラルティ	アルミニウム黄銅	90-10 キュプロニッケル	70-30 キュプロニッケル	ステンレス鋼	チタン
全面腐食	2	3	4	4	5	6
エロージョン・コロージョン	2	2	4	5	6	6
孔食(運動中)	4	4	6	5	4	6
孔食(停止時)	2	2	5	4	1	6
高流速水	3	3	4	5	6	6
インレットエロージョン	2	2	3	4	6	6
蒸気エロージョン	2	2	3	4	6	6
応力腐食	1	1	6	5	1	6
Clアタック	3	5	6	5	1	6
NH ₃ アタック	2	2	4	5	6	6

数字は相対的耐食性を示し、6(最も優れる)~1(最も劣る)の6段階の表示である。

表 8 海水使用ターピン復水器における各種復水器管材料の損傷割合(10000時間使用時における損傷割合、%)¹⁴⁾

損傷原因	管 材 料					
	90/10 Cu-Ni	70/30 Cu-Ni	Al 黄銅	Al 青銅	チタン	計
全面腐食	4.6	0.7	1.7	16.0	0.0	23.0
潰食	5.9	1.5	7.4	16.0	0.0	30.8
孔食	10.5	1.3	2.3	32.0	0.0	46.1
振動・機械的損傷	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
計	21.0	3.5	11.4	64.0	0.1	100.0

図 8 チタン管と銅合金管の流動海水中における耐デポジットアタック性¹²⁾

開発され¹⁶⁾、すでにいくつかの機器に適用され好成績を収めている。Pd 添加、また PdO/TiO₂ 被覆処理によつて耐すきま腐食性が改善される実験結果を表 9¹⁶⁾に示す。

すでに表 4 に示したように、海水冷却される火力、原子力発電熱交換器以外においてチタン材の耐食性の特徴を応用した別の主な用途は次のようなものである。

1) 各種電解工業電極材料

従来、化学工業の基幹工業といわれるソーダ電解工場においては電解用アノードとして黒鉛が使用されてきたが使用中にかなりの消耗を伴うことなどの難点から、チタン板に貴金属コーティングした永久電極に変わり、これにより、高効率ソーダ電解工場が出現したことは広く知られている。

乾電池の原料となる MnO₂ は MnSO₄ 溶液中の Mn²⁺ イオンを電解によりアノードに MnO₂ として析出させることにより製造される。この電解液は強い硫酸酸性であるため、アノード材料として従来黒鉛や鉛合金が使用されてきたが、黒鉛は脆く、また鉛合金では耐食性が不十分であるという欠点があり、製品 MnO₂ の純度がよくないこともあります。現在ではチタンが主として使用されるに至っている。

2) 蒸発法海水淡化装置用伝熱管

チタンは海水に対する耐食性がほぼ完璧であるという特性を応用したものである。チタン管の損傷率は皆無に

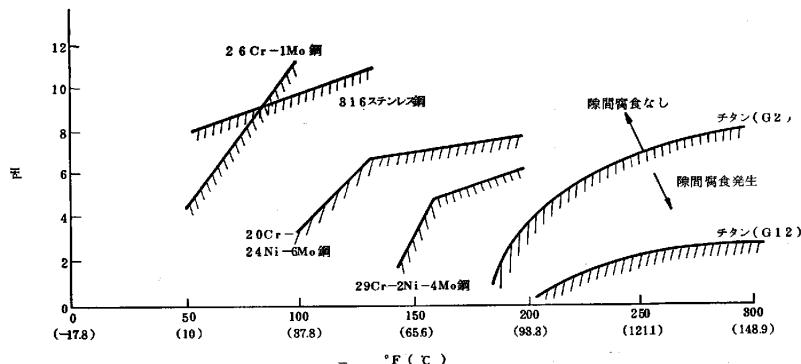
図 9 飽和食塩水中におけるチタンおよび各種ステンレス鋼の隙間腐食発生限界¹⁵⁾

表9 合金元素添加および被覆処理によるチタンの耐隙間腐食性の改善¹⁶⁾

試験条件			隙間腐食発生の有無		
塩化物	濃度(%)	pH	温度	PdO/TiO ₂ -Ti	Ti-0.15Pd
NaCl	10	1	沸点	発生せず	発生せず
		2	"	"	"
		5	"	"	"
	20	1	"	"	"
		2	"	"	"
		5	"	"	"
	30	1	"	"	"
		2	"	"	"
		5	"	"	"
MgCl ₂ LiCl	42 47	— 4.5	"/ 120°C	発生 発生せず	発生 発生せず

近いことはすでに表8に示した。

3) 硝酸関連プラント機器用材料

チタンは酸化性酸である硝酸には本質的に耐えるという特性が応用されたものである。硝酸関連プラントとしてはアクリル繊維カシミロン製造プラントと原子力発電所で発生する使用済み核燃料回収機器などが代表的である。

4) 石油精製プラント熱交換器用伝熱管

石油精製用伝熱管がさらされる環境条件は多種多様であるが、プロセス側流体としては主としてハイドロカーボン系物質であり、この中に Cl⁻ イオン、H₂S、NH₃ などが含まれることが多く、この環境に対して耐食性が良好であるチタンが注目されるようになつてきた。

5) 紙、パルプ製造プラント漂白塔用材料

環境条件としては、一般にアルカリ NaOH と Cl⁻ イオンおよび強酸化剤である NaOCl や ClO₂ などが混在した腐食性の厳しいものである。チタンは NaOH 単独環境に対してはハステロイ C に劣るが、Cl⁻ イオンや NaOCl が共存するとチタンははるかに優れた耐食性を示す。

6. チタン合金ミル製品および材質特性

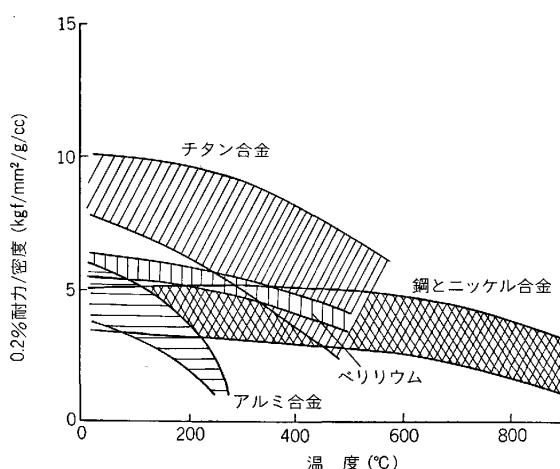
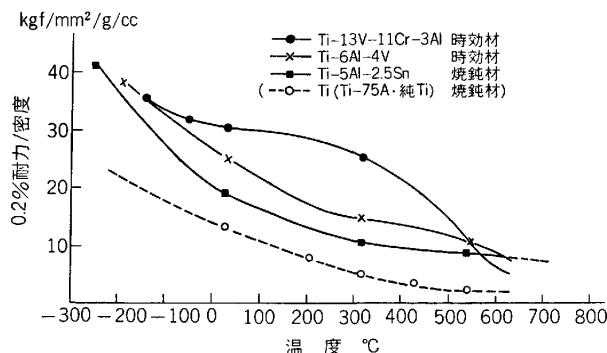
チタン合金は表10²⁾に示すように航空機用に多用されるが、それは航空機の重量軽減が一番大きな目的である。図10¹⁷⁾に示すように、最高約 500~600°C まではチタン合金の比強度(強度/密度)は非常に優れている。代表的チタン合金の広範囲にわたる温度での比強度を図11¹⁸⁾に示す。β 合金 Ti-13V-11Cr-3Al はあまり高くない温度では強度が高いが、500°C を越える高温では α 合金 Ti-5Al-2.5Sn が高強度となり、α+β 合金 Ti-6Al-4V の強度はその両者の中間に位置する。後述するように、温度に対する各種強度特性は合金の種類により異なる特徴を示す。

代表的チタン合金は、図12に状態図の模形図を示すように安定に存在する α 相(稠密六方晶)と β 相(体心立方晶)によつて分類される。β ⇌ α 変態温度(T_β)を下げる添加元素は β 相を安定にし、 T_β を上げる元素は α

表10 米国におけるチタン展伸材生産量と需要分野割合²⁾

需 要	暦 年			
	1960	1970	1980*	1985*
宇宙、航空機				
軍 用 %	77	64	35	25
民間用	19	21	43	45
一般工業用	4	15	22	30
重 量 t	4 150	13 700	19 500	24 900

* 推定

図10 各種材料の比強度対温度の関係¹⁷⁾図11 チタン合金の各温度における比強度の比較¹⁸⁾

相を安定にする元素であり、前者には V, Mo, Nb, Ta, W などがあり、後者として重要な元素は Al, O である。

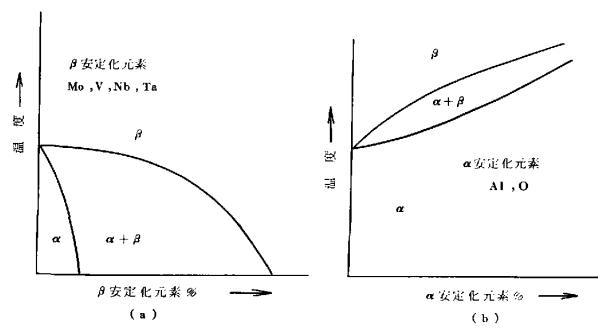


図12 代表的チタン合金の相平衡模形図

Sn と Zr は T_β にほとんど影響のない中性的元素である。代表的チタン合金は、室温において安定に存在する相により、 α , $\alpha+\beta$, β 合金の3種類に大別される。チタン合金の種類と室温引張性質の一覧表を表 11 に示す。

Ti-5Al-2.5Sn によって代表される α 合金は、クリープおよび高温強度、耐酸化性、溶接性に優れる。一方、熱処理による硬化性に劣る。ミクロ組織としては、等軸 α と針状 α 組織がある。

β 合金は T_β 以上の高温からの冷却という通常の熱処理により室温で β 単相の組織となるが、ほとんどの β 合金は準安定型 β 合金と称されるものである。強化機構は時効によつて β 相から α 相や金属間化合物を析出させることによつてなされる。図 13¹⁹⁾ に示すように β 合金は焼入れ性に優れ、高強度である。また冷間加工性が良好、高韌性であるが、一方、一般に重い β 安定化元素を多量に含むため比重が高くなる欠点がある。

$\alpha+\beta$ 合金は α , β の2相よりなる合金であるが、ミクロ組織は、等軸 α (マトリックスは針状 α または残留 β 組織) と針状 α 組織に大別される。等軸 α 組織を得るには、 $\alpha+\beta$ 域で仕上げ鍛造し、熱処理も $\alpha+\beta$ 域で行う方法が採られているが、機械的性質はミクロ組織に微妙に影響を受けるので、鍛造比、鍛造温度などについてのきめ細かな製造工程設計と管理が必要である。 α 合金の等軸 α 組織も T_β 以下で鍛造などにより熱間加工を加え、再結晶させるという方法により得られる。仕上げ鍛造時あるいは熱処理(溶体化+時効)時に T_β 以上に加熱されると組織は針状となる。 $\alpha+\beta$ 合金は一部 β 相を

表 11 チタン合金一覧表

組	成	状	態	引張性質			備考
				引張強さ (kgf/mm ²)	耐力 (kgf/mm ²)	伸び (%)	
α 合金							
Ti-5Al-2.5Sn		焼なまし		84以上	80.5以上	10以上	AMS*** 4926. ASTM G6
Ti-5Al-2.5Sn ELI		焼なまし		82	76	16	AMS 4924
Ti-2.5Cu		焼なまし板		55~71	47以上	18以上	IMI** 230
α リッチ α - β 合金							
Ti-8Al-1Mo-1V		焼なまし		91~112	84~105	10~18	
Ti-11Sn-2.25Al-5Zr-1Mo-0.25Si		S T A*		102 以上	95以上	10以上	IMI** 679
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo		焼なまし		91以上	84以上	10以上	AMS 4974
Ti-5Al-5Sn-2Zr-2Mo-0.25Si		974°C×1/2h, AC +593°C×2h, AC		106	98	13	
Ti-6Al-2Cb-1Ta-0.8Mo		焼なまし		77~81	67~70	10以上	
Ti-6Al-2Sn-1.5Zr-1Mo-0.35Bi-0.1Si		β 鍛造+2重焼なまし		103	96	11	Ti-11
Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.2Si		S T A		101~116	87以上	6以上	IMI** 685
Ti-5.5Al-3.5Sn-3Zr-1Cb-0.3Mo-0.3Si		S T A		104	91	16	IMI** 829
Ti-5Al-6Sn-2Zr-1Mo-0.25Si		982°C×1h, AC +593°C×2h, AC		111	101	16	RMI**
α - β 合金							
Ti-8Mn		焼なまし		88以上	77以上	10以上	AMS 4908
Ti-3Al-2.5V		焼なまし		70	60	20	AMS 4944
Ti-6Al-4V		焼なまし		91以上	84以上	10以上	AMS 4928, ASTM G5
Ti-6Al-4V ELI		S T A		109以上	102以上	10以上	AMS 4967
Ti-6Al-6V-2Sn		焼なまし		88以上	81以上	10以上	AMS 4930
Ti-7Al-4Mo		S T A		105以上	98以上	10以上	AMS 4978
Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo		S T A		119以上	109以上	8以上	AMS 4979
Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr-0.25Si		S T A		116以上	105以上	10以上	AMS 4970
Ti-10V-2Fe-3Al		S T A		119以上	112以上	10以上	AMS 4981
Ti-4Al-2Sn-4Mo-0.5Si		<25mmφ		112~130	98以上	9以上	IMI** 550
Ti-4Al-4Sn-4Mo-0.5Si		<25mmφ		128~145	112以上	8以上	IMI** 551
Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr		一次, 二次溶体化+時効		116~123	109~116	8~15	Ti-17
Ti-4.5Al-5Mo-1.5Cr		一次, 二次溶体化+時効		105	100	13	Corona 5
Ti-5Al-2Cr-1Fe		焼なまし		90以上	85以上	10以上	神戸製鋼 KS 130 ACF
(準安定) β 合金							
Ti-13V-11Cr-3Al		S T		91以上	84以上	8以上	AMS 4917
Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al		S T A		124	119	8	
Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr		S T A		133	126	8	RMI**, Beta C
Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn		S T A		147	140	7	AMS 4977, Beta 111, ASTM G10
Ti-11V-11Zr-2Al-2Sn		S T A		141	134	11	Transage 129
Ti-15Mo-5Zr		S T A		131	121	6	神戸製鋼**
Ti-15Mo-5Zr-3Al		S T A		140	—	10	神戸製鋼**
		S T A		150	—	13	神戸製鋼**

* ST(A) : 溶体化(時効), ** チタンメーカー名, *** Aerospace Material Specifications

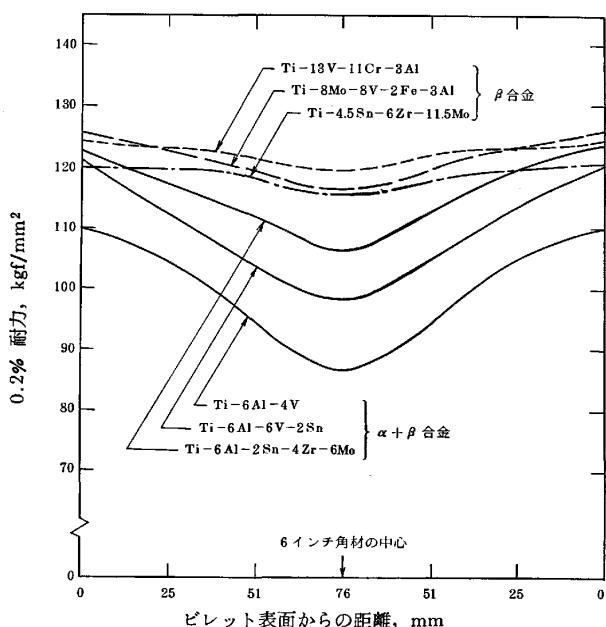


図13 焼入れ性の比較¹⁹⁾

有するので熱処理性があり、焼入れ(溶体化処理)によつて一部残留した β 相の時効析出硬化が利用される。一般に等軸 α 組織が最も多用される組織であり、この組織は延性に富むことに特長があるが、ある程度韌性をも兼ね備えたものである。代表的な $\alpha + \beta$ 合金であるTi-6Al-4V合金は、熱間加工性、溶接性、機械的性質などが全体的にバランスのとれた合金である。等軸 α 組織のTi-6Al-4V合金は、表11にも示したように典型的な室温引張強さが90~100 kgf/mm²、伸びが10%以上あり、破壊韌性値は200~300 kgf/mm²・ $\sqrt{\text{mm}}$ である。組織を針状にすればさらに韌性は向上するが、延性が大きく低下する。

チタン合金は比強度が高いことが航空機用部品にチタン材が使用される最大の理由であることは既述したが、比強度は高温のみならず比較的低温でも高いことが要求される。その他航空機用チタン材として要求される重要な特性としては、疲労、クリープ、熱的安定性、破壊靱性、加工性、耐食性、耐摩耗性、溶接性、高弾性定数、その他安全性、経済性などが重要である。一般的傾向としては機体用ではあまり高くない温度における比強度や靱性が重要であり、エンジン用には高温での比強度やクリープなどの機械的諸性質に優れることが要求されるが、それぞれ部品ごとの要求特性に合ったチタン合金の種類とミクロ組織が選択され、実用化されている。

チタン合金のいくつかの機械的性質諸特性について更に述べておきたい。

強度に対して破壊靶性値をプロットしたのが図 14²⁰⁾である。他の金属材料、鋼やアルミニウム合金と同様、チタン合金も高強度材ほど破壊靶性値が低下する。しかし、破壊靶性値には相や組織依存性がある。同一強度で

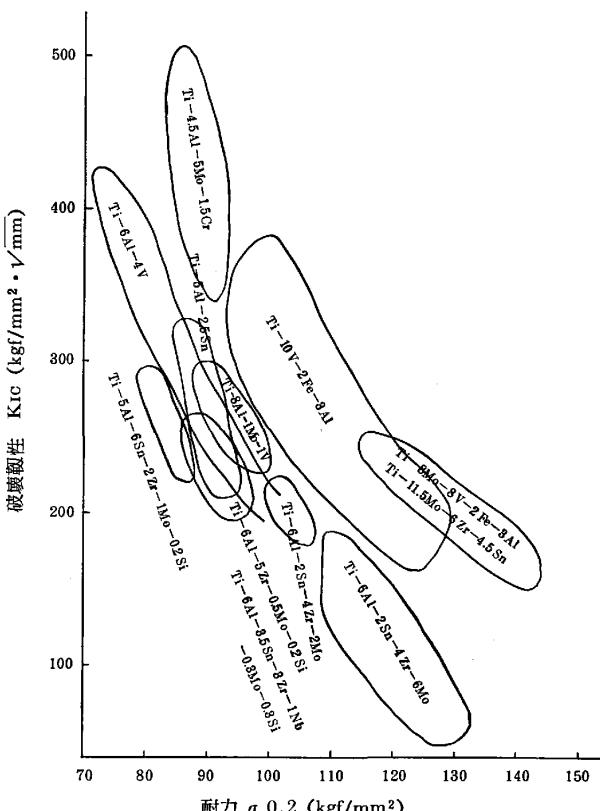
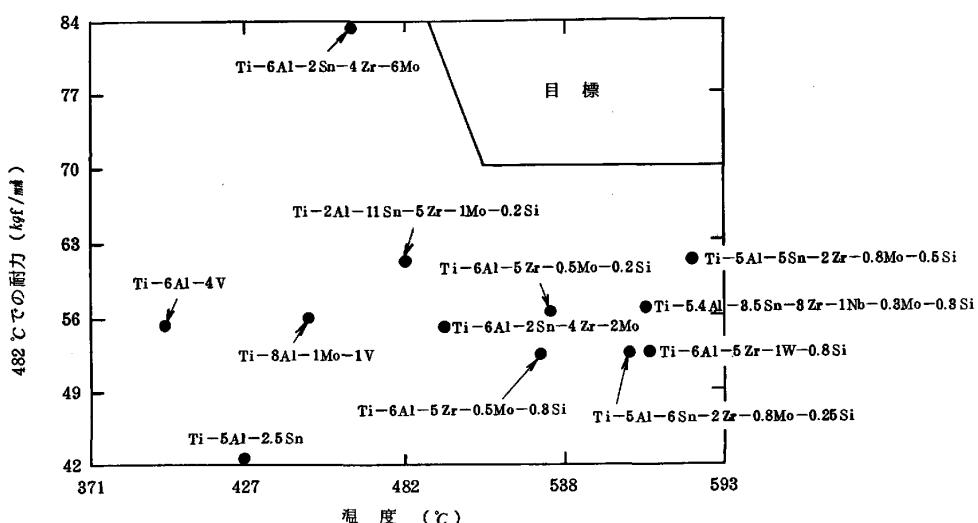


図14 各種チタン合金の破壊靱性値²⁰⁾

比較すれば、 β 相リッチな合金ほど靱性が高い。同一合金、同一強度であつても等軸組織より針状組織の方が靱性が高い。 β 相リッチな合金はあまり高くない温度では強度も高いので、これらの合金は主として機体用、またエンジンの低温部に使用される。

航空機用ガスタービンジェットエンジンでは、デスクおよびそれに埋め込まれたブレードがシールとの間にわずかなすきまを保ちつつ高温雰囲気中で高速回転するよう設計されているので、能率高く運転されるためにはクリープ変形が小さい材料を使ってブレードとシールの間のすきまができるだけ狭めた設計をすることが望ましい。各種チタン合金のクリープ特性値 (40 ksi (28 kgf/mm^2), 100 h で 0.1% のクリープ歪みを生じる温度) を 900°F (482°C) における耐力に対してプロットしたのが図 15²¹⁾ である。図の横軸温度が高いほどクリープ性質が優れる。縦軸の高温耐力が大きいほど比強度が高く設計上有利であり、同時に疲労（高サイクル）強度も高くなることも期待される。図にみられるように、クリープ強度の高い合金は α 相を多量に含む。Al, Sn, Zr を添加し α 相を固溶体硬化化し、かつ Al 添加により弾性率を高めるとクリープ強度が上るが、一方アルミ当量

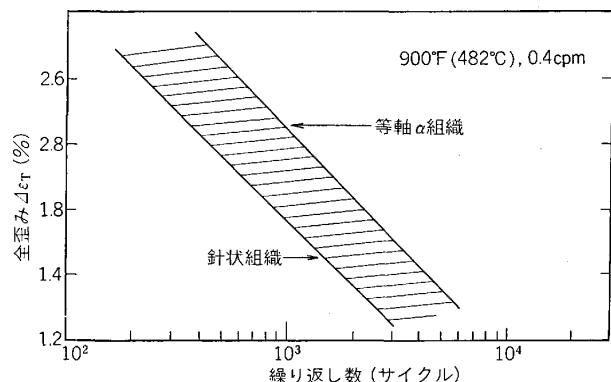
図15 応力 28 kgf/mm², 100 h で 0.1% クリープする温度(°C)²¹⁾

が9を越える²²⁾と脆化相が生じ、また転位はプラナーになり疲労き裂発生寿命が短くなるので、Alの量としては最大約8%に制限される。 β 安定化元素の微量添加はクリープ強度を向上するが、ある程度の多量添加は硬度を上げる利点はあるがクリープ強度を低下させる。微量SiをZrと同時添加すると微細なSi化合物を析出し、転位の移動を妨げ、その結果クリープ性質が改善される。ミクロ組織の面からいえば、等軸 α 組織より針状 α 組織の方々一般にクリープ性質が優れる。針状 α 組織にすると一般に延性が低下するが、 β 粒径の粗大化を阻止することにより、また比較的低硬度であることも相まって、 α 相リッチ合金は針状組織としてもかなり高い延性を保つことが可能である。図にみられるように、高温用チタン合金にとって最も重要な機械的性質であるクリープ性質や疲労強度の双方の改善の“目標”に向かつて合金開発がなされている。

高温での低サイクル疲労強度のミクロ組織依存性についての整理結果を図16²³⁾に示す。これは $\alpha+\beta$ 合金Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Siについて広範囲に組織を変えて行われた実験に基づく結果である。高温低サイクル疲労強度は組織依存性が強く、延性の高い等軸 α 組織が針状組織よりも優れている。室温における低サイクル疲労、また他の $\alpha+\beta$ 合金、 α 合金でも上と同様な組織依存性を有することが知られている。

高サイクル疲労についていえば、等軸 α 粒が微細であるほど、強度が高いほど疲労強度が高くなる傾向にある。組織が微細になるように熱処理した針状組織の方が等軸 α 組織より疲労限度が高くなる場合²⁴⁾もあり、疲労強度は α 粒、針状 α の寸法と密接な関係がある可能性があるが、疲労強度と組織の関係にはまだ一定の法則がみつかっていない。

繰り返し荷重によつてき裂が発生した場合、疲労によるき裂成長速度が遅いことが望ましい。次のエンジンの

図16 低サイクル疲労強度の組織依存性²³⁾

オーバーホール、機体の点検までに、部品に生じた疲労き裂の成長によって事故につながる可能性もある。したがつて、疲労き裂成長特性は特に重要である。また、材料中に何らかの欠陥があつた場合、その欠陥が繰り返し荷重によつてさらに成長しない欠陥材の疲労限度ともいいうべき値が高いほど望ましい。引張強さが約120 kgf/mm²の高強度 $\alpha+\beta$ チタン合金Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Moの疲労き裂成長特性を図17²⁵⁾に示す。熱処理により3種類の組織、すなわち微細針状マトリックス中に微細等軸 α 粒、やや粗い針状マトリックス中にやや粗大等軸 α 粒および全面微細針状組織のものが実験に供された。図からみられるように、疲労き裂成長速度は針状組織が最も遅く、次いで微細等軸 α 組織、粗大等軸 α 組織の順にき裂成長速度が遅い。針状組織ではき裂がジグザグに成長すること、等軸 α 組織では α 粒界がき裂成長の優先経路になることが観察されることから、疲労き裂成長速度の組織依存性が定性的に説明される。疲労き裂成長の下限値(Threshold stress intensity factor for fatigue crack growth)も疲労き裂成長過程におけるのと同様な順位の組織依存性を示す。最も多用されるTi-6Al-4V

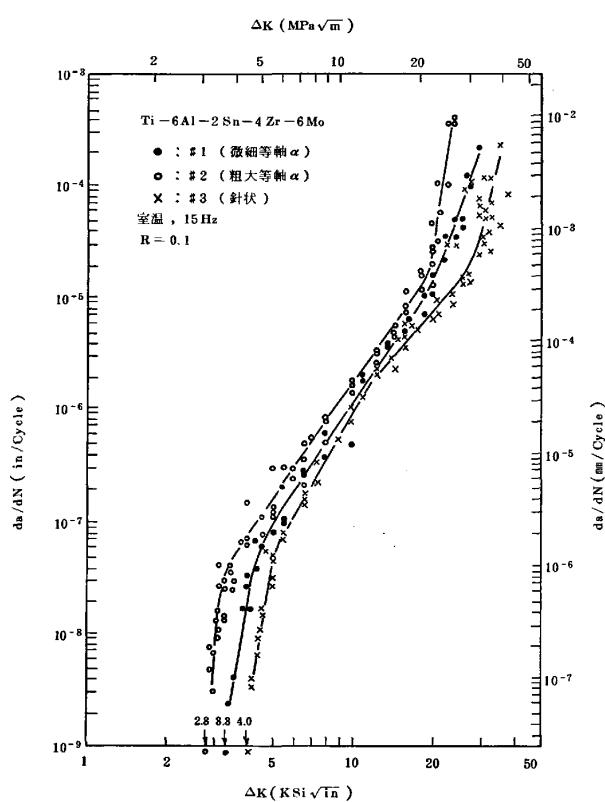


図17 Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo合金の疲労き裂成長特性²⁵⁾

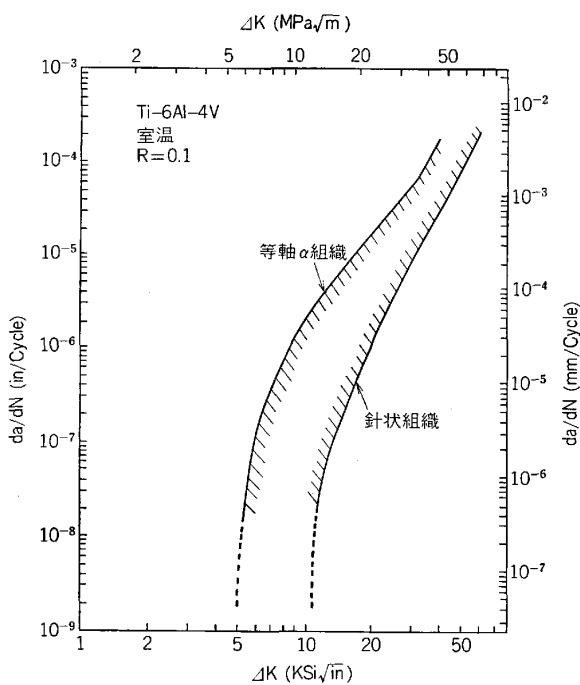


図18 Ti-6Al-4V合金疲労き裂成長特性²⁵⁾

合金の疲労き裂成長特性について多くのデータをまとめたのが図18²⁵⁾である。Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Moと同様に、等軸α組織より針状組織の方が疲労き裂成長速度が遅く、かつき裂成長の下限値が高い。また、き裂成

長の下限値は強度にも依存し、高強度材であるほどその値が低下する²⁵⁾。上記諸結果は高温で試験されてもその傾向は同様である²⁵⁾。

航空機用材料として重要な機械的性質であるクリープと疲労(低サイクル疲労、高サイクル疲労、疲労き裂成長)強度に対するミクロ組織依存性について総合的に判断すると、疲労とクリープの双方にとって有利な組織は現在みつかっていない。

部品ごとに要求される温度環境を考慮した機械的性質によつて、チタン合金の種類、強度、ミクロ組織が選定されなければならない。そのためには、チタン合金についての豊富なデータの蓄積と深い理解が必要である。

7. チタン工業の将来

耐食材料としてのチタンは他の耐食材料と競合してきたが、今やチタンの優秀性は広く一般に認められるに至つたと考える。伝熱管にチタン管を使用した場合と銅合金管を使用した場合の価格を比較する。図19にチタン管と銅合金管の価格比較図を示す。現在、原発熱交用チタン伝熱管の肉厚は0.5~0.7 mmであるので、価格変動にもよるが、例えば0.5 mm肉厚のチタン管価格が5000円/kg以下であれば、90/10 Cu-Ni合金管より安価となる。チタン管は銅合金管に十分価格的に競合できるようになつてきた。既述したようにチタンは信頼性の高い材料であるので、操業コストを考慮すれば、チタン管は“安い”材料であることを強調したい。チタンは他

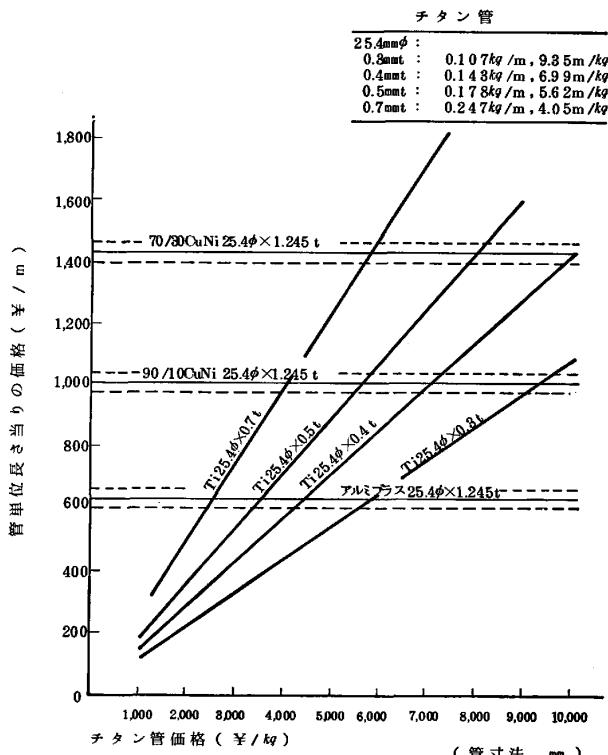


図19 チタンと銅合金管の価格比較

の競合材料に比べて総合コスト的には決して劣るものではないが、さらに安価な材料であることが望まれるのは当然であり、今後省エネルギーによるスパンジチタン価格低減の開発研究が重要課題となろう。

チタンの優れた耐食性を生かした応用例は数多くあるが、今後さらに用途が増え続けることが期待される。工業用純チタンは耐食性に優れ、チタン合金は強度と耐食性を兼ね備えている。チタン材は海水に対してほぼ完全な耐食性を有するので、現在チタン合金は海底石油掘削装置や深海潜水調査船に使用されているが、将来、海底鉱物資源開発、海洋温度差発電、波力発電、海洋構造物などにチタン材の大量使用が見込まれ、チタン材は海洋材料としての地位を得ることが期待される。また、石油代替エネルギーとして注目されている石炭液化や将来その比重が重くなるものと考えられている地熱発電プラントにチタンが利用されることが予想される。

チタン材、とくに α チタン合金は、図 20²⁶⁾ に示すように、極低温まで延性低下がほとんどなく、かつ強度、

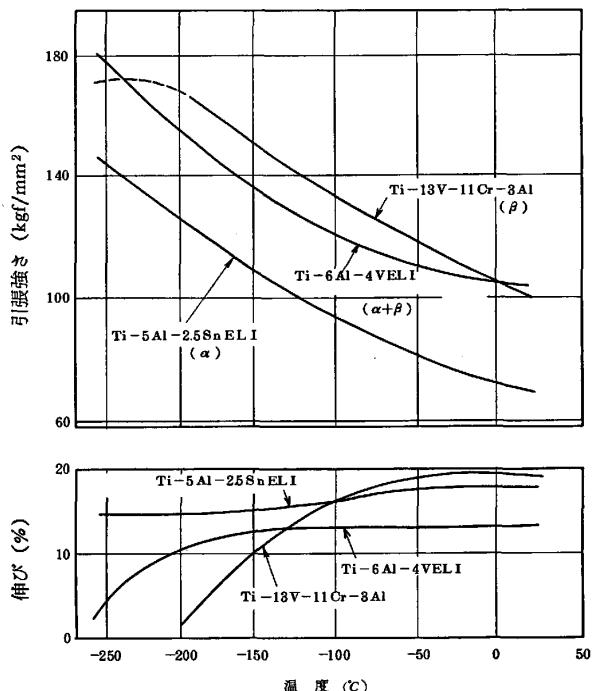


図20 各種チタン合金の低温引張り性質²⁶⁾

韌性、疲労強度に優れ、また非磁性であるので、超電導発電機、核融合炉、磁気浮上列車用材料として採用されることが見込まれる。

チタン材は腐食疲労強度が優れている。図 21²⁷⁾ に示すように高温食塩水中でも疲労強度の低下は僅かである。この特性を生かしてチタン合金の蒸気タービン・ブレードへの応用が注目されている。しかもチタン材は競合材料である 13 Cr 鋼の比重の約 60% があるので、大容量タービンの製造が可能である。

比強度をはじめとして疲労、クリープ等の性質に優れた材料としての航空機用チタン合金についていえば、現在の高い評価を保持し続けることが予測される（図 22^{28), 23)}。

ジェットエンジン部品のコスト低減を目的とした加工

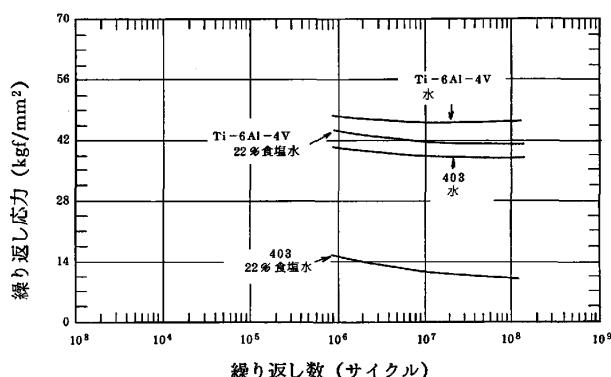


図21 Ti-6Al-4V 合金と AISI 403 ステンレス鋼の腐食疲労強度の比較²⁷⁾
(食塩水: 22%, 80°C, O₂<ppb, pH=4)

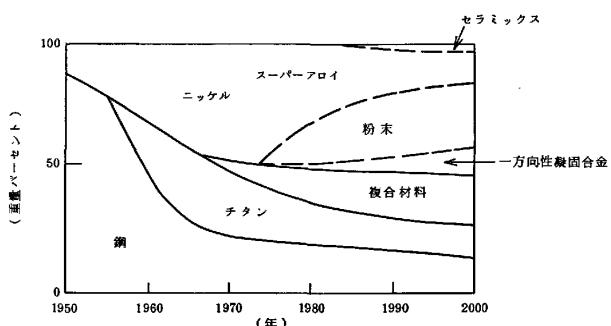


図22 ジェットエンジンの構成材料の推移および予測²⁸⁾

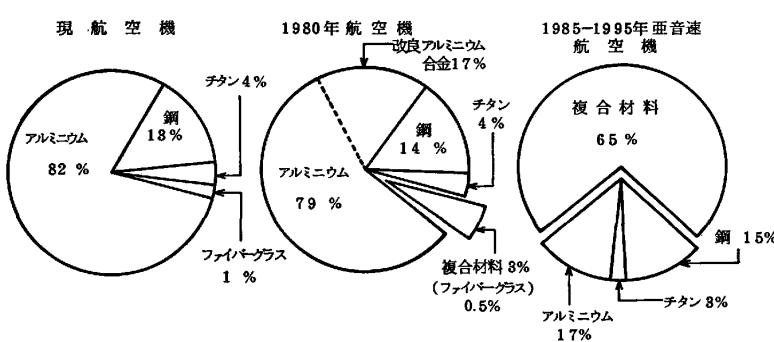


図23 民間航空機機体材料の推移
(ボーイング社)

技術が普及するであろう。Near net shape の鍛造技術としての恒温鍛造法, Hot die forging, さらに超塑性成形法が広く採用されよう。次世代技術として粉末冶金法をチタン合金の製造に応用した研究開発が活発になろう。鋳塊製造工程を経ないで、スポンジ粉末と母合金を混合する Elemental blend 法がコスト的に有望であるが、そのためには純度の高いスポンジチタンの精錬法開発が必須である。合金元素をかなり自由に添加できるという粉末冶金の特色を生かして新合金の開発研究が盛んになろう。

チタンは 1945 年この世に出現した金属であり、いまだ若い金属であるが、将来、チタンは業界、社会においてなくてはならぬ金属として成長することを期待したい。

文 献

- 1) 21世紀の材料未来学, (1970) [アグネ]
- 2) R.I. JAFFEE: Proc. 4th Intern. Conf. on Titanium, Kyoto, (1980), p. 53
- 3) 野田敏男: 日本金属学会会報, 11 (1972), p. 22
- 4) 中尾峻一: 金属, 臨時増刊号 (1976), p. 78
- 5) G. COBEL, J. FISHER, and L. E. SNYDER, Proc. 4th Intern. Conf. on Titanium, Kyoto (1980), p. 1969
- 6) 宮本一雄, 野田忠夫: 神戸製鋼技報, 2 (1971) 2, p. 10
- 7) 日本工業規格, チタン板及び条 (JIS H 4600-1979)
- 8) R.S. VITTO and K. ONO: Metall. Trans., 2 (1971), p. 608
- 9) M. STERN and C. R. BISHOP: Trans. ASM, 52 (1960), p. 239
- 10) R.N. ORAVA: Proc. 25th Conf. NACE (1969), p. 346
- 11) 梅野秀夫: 金属表面技術, 30 (1979), p. 116
- 12) 佐藤広士, 上窪丈生: 配管技術 (1982, 12), p. 66
- 13) C. C. PEAKE, G. F. GERSTENKORN, and T. R. ARNOLD: American Power Conf., Chicago, Apr. (1975)
- 14) Bechtel Corp.: EPRI NP-481, Mar. (1977)
- 15) S.R. SEAGLE: Pulp and Paper, Sept. (1979), p. 127
- 16) 福塚敏夫, 下郡一利, 佐藤広士, 上窪丈生: 神戸製鋼技報, 32 (1982) 1, p. 32
- 17) 航空宇宙技術動向 (日本航空宇宙工業会編) (昭. 54. 3)
- 18) P.D. FROST, R.A. WOOD, and R.I. JAFFEE: J. Met., Feb. (1963), p. 41
- 19) R.A. WOOD: Beta Titanium Alloys, MCIC-72-11, Sept. (1972)
- 20) G.W. MEETHAM: Titanium and Superalloys Conf., New York (Oct. 7~8, 1982), その他
- 21) G.S. HALL, S.R. SEAGLE, and H.B. BOMBERGER, Titanium Science and Technology, 4 (1973), p. 2141, その他
- 22) H.W. ROSENBERG: The Science, Technology and Application of Titanium, ed. by JAFFEE and PROMISEL (1970), p. 851
- 23) S. FUJISHIRO: TMS-AIME Fall Meeting (1980)
- 24) R.J.H. WANHILL: Engineering Fracture Mechanics, 10 (1978), p. 337
- 25) S. FUJISHIRO and T. MATSUMOTO: TMS-AIME Fall Meeting (1981)
- 26) F.R. SCHWARTZBERG, R.G. HERZOG, and S.H. OSGOOD: Cryogenic Metals Data Handbook, PB181671, U.S. Dept. of Commerce.
- 27) T.M. RUST and W.G. STELTZ: J. Met., 34 (1982), p. 42
- 28) Iron Age, 19 (Jan. 1976), p. 37