

ものづくり基礎講座 金属の魅力をみなおそう 第一回 チタン

東北大学金属材料研究所 正橋直哉

1. はじめに

チタンは地球上に 10 番目に存在量が多い元素です。その特徴は、軽量性（比重は 4.51 で、鉄の 60%、銅の 50%）、高強度（Fe の約 2 倍の比強度）、耐食性（塩水をはじめ、酸、アルカリ中で腐食されにくい）にあり、航空機の構造躯体や建造物の屋根材をはじめ、時計のバンドや携帯電話、メガネといった身の回りの製品に至るまで、多くの分野で使用されています。また、昨今は生体への高い適合性を利用して、体内に埋め込むインプラント材料として注目されています。表 1 はチタンと他の実用金属材料の物性を比較したものです。チタンは 885°C で相変態をおこしますが、後述するようにこの相変態が機械的性質に影響を及ぼします。密度とヤング率が鋼と比べて低いために、同じ剛性でも軽量の製品を設計しやすいというメリットがあります。一方、導電率・熱伝導度・熱膨張係数などは他の金属材料と比べて低いという特徴があります。

表1 構造用金属材料の物性比較

	Ti	AISI321	7075-T6	AZ31-X	Zr
融点 /K	1941	1673-1700	749-911	838-905	2125
結晶構造	hcp \leftrightarrow bcc (1158)	fcc	fcc	hcp	hcp \leftrightarrow bcc (1136)
密度 /g/cm ³	4.54	8.03	2.80	1.78	6.57
原子番号	22	26(Fe)	13(Al)	12(Mg)	40(Zr)
原子量	47.90	55.84	26.97	24.32	91.22
ヤング率 / GPa	10.94×10^4	19.9×10^4	7.14×10^4	4.46×10^4	8.93×10^4
ポアソン比	0.34	0.3	0.33	0.35	0.3
電気抵抗 / $10^{-8} \Omega \cdot m$ at RT	47-55	72	5.75	9.3	40-54
導電率 / Cu に対し%	3.1	2.35	30.0	18.5	3.1
熱伝導率 / W/(m·K)	17.2	13.0	121.3	96.2	16.7
熱膨張係数 / 293-373K	9.0×10^{-6}	16.5×10^{-6}	23.6×10^{-6}	26.0×10^{-6}	5.8×10^{-6}
比熱 / kJ/kg·K at RT	0.54	0.50	0.96	1.05	0.29

チタンは 1790 年に英国司教の Gregor によって、イルメナイト鉱石に含まれる物質として発見されました。その後 1795 年に Klaproth がルチル鉱石中に同じ物質を見出し、Titanium（チタン）と命名しました。しかしチタンは酸素との親和力が強いために、純チタンを精製する方法が確立されるまでに、その後 100 年以上の時間を費やしました。その精錬法は、まずチタンの酸化物を高温下で炭素と塩素と反応させることで、酸素を

CO や CO₂ に、チタンを TiCl₄ にそれぞれ改質します。その後、TiCl₄ をナトリウム（1910 年に M. A. Hunter により開発されたハンター法）やマグネシウム（1936 年に W. J. Kroll により開発されたクロール法）で還元させることで、純チタンを精製します。この技術の確立により、チタンの工業化が可能となりました。

2. チタン合金

純チタンは低温では hcp 構造（α相）ですが、885°C 以上で bcc 構造（β相）に相変態します。β相は加工性に優れるために様々な形に加工することが可能ですが強度に劣ります。それに対して、α相は強度が高いものの加工性に劣ります。そこで、実用的には用途に応じてα相とβ相の量比や、その組織を制御して使用されます。もう一つ重要なことは、チタンは酸素が固溶すると強度が増加し、同時に加工性が著しく低下することです。そのため、チタンは酸素量を規定した材質が JIS により決められています。

チタン合金の機能について簡単に紹介します。まず強度についてですが、原子が移動する方法の数（滑り系と称します）が少なく、変形を担う転位の移動度が小さいα相の量が多い程強く、逆の特徴のβ相の量が多いほど柔らかくなります。それに対して加工性や靱性は、塑性変形をおこす滑り系の多いβ相の量が多い程優れ、α相が多くなると劣化します。またヤング率は強度が高いα相の量が多い程高くなります。すなわち、強度を優先させるか加工性を優先させるかによって、α相とβ相の量比や組織形態は変わります。大雑把に分類すると、高強度から高加工性に向けて、α合金→Near α合金→α+β合金→Near β合金→β合金、となります（表 2）。そのような量比の相構造を得るためには、合金元素と加工および熱処理を付与することが取り入れられています。

表2 相構成と機械的性質の関係

	α合金	耐食性・耐熱性・溶接性・クリープ特性に優れ、延性・靱性に富むが、熱処理による高強度は不可。
	Near α	α合金に近い組織で、α+β合金とα合金の間
	α+β合金	延性・強度に優れ、加工性・溶接性・耐食性に優れる。
	Near β	β合金に近い組織でわずかにα相を含む。
	β合金	強度が高く、溶体化時効処理により更なる高強度化が可能。加工性にも優れる。

3. 相制御の方法

チタンは高温では β 相、低温では α 相でそれぞれ加工性と強度に貢献します。両相の構成（相の分率）を制御するには、添加元素の選択と加工熱処理が挙げられます。まず合金元素について紹介します。チタンに元素（X とします）を添加すると、X に依存して α 相や β 相の安定領域が変化します。その変化のしかたは状態図を見ると理解しやすくなります。まず、 α 相や β 相の安定領域に何の影響も及ぼさない元素 X は、「全率固溶型」と称し、Hf や Zr が相当します。次に、X を添加すると変態温度が上昇し、 α 相の領域が拡大する元素を、「 α 相安定型」と称し、Al, Ga, Sn, C, O, N などが相当します。それに対して X を添加すると変態温度が低下し、 β 相の領域が拡大する元素を、「 β 相安定型」と称し、Mo, Nb, Ta, V, Re があてはまります。この β 相安定型と似ていますが、X 添加量増加と共に共析反応を示す場合を、「 β 共析型」と称し、Cr, Mn, Fe, Co, Ni などが相当します。合金元素 X は以上の 4 種類に大別でき（図 1）、所望の相構成に応じて添加元素 X とその添加量を選択します。

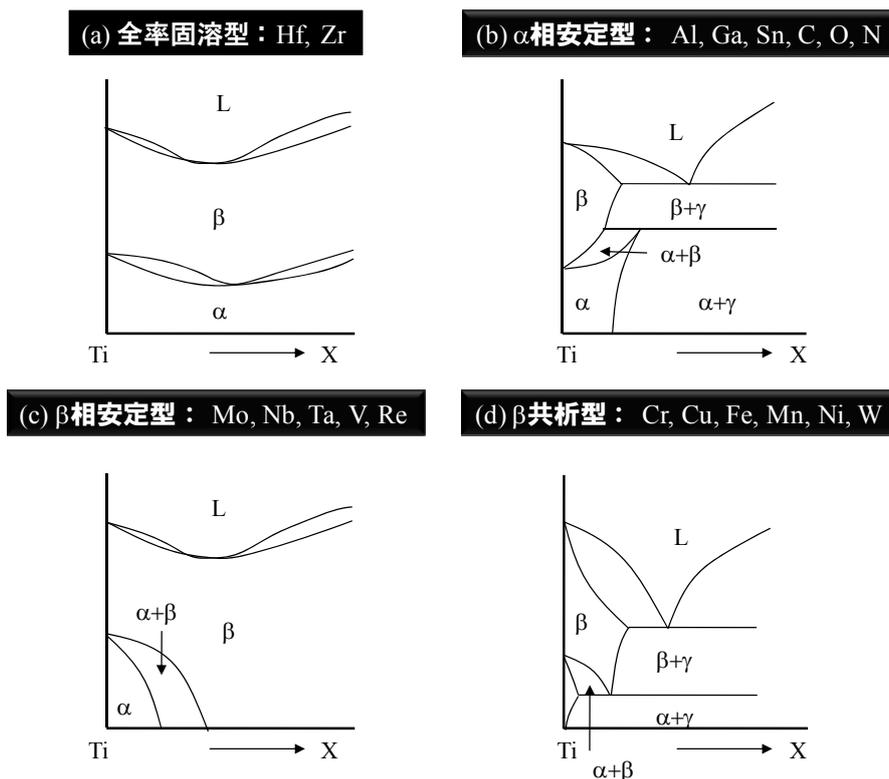


図1 Tiの相安定性への添加元素効果の分類

β 相を安定化させるのに必要な添加元素 X の量は、 β 共析型の方が β 相安定型よりも少量ですみますが、共析変態により分解がおこったり、後述する ω 相析出による脆化がおこりやすいために、実用的には β 相安定型の添加元素が多用されています。高温で

一方、 $\alpha+\beta$ 合金の場合、 β -transus 直下温度で加工を施して鑄造組織を壊した後に、 $\alpha+\beta$ 二相域において熱間加工を施し、均一な組織を得ます。 $\alpha+\beta$ 合金も β 合金も時効処理の温度や時間を適切に選択しないと、 ω 相が析出し脆化を引き起こすので、適切な熱処理条件の選択が重要です。また α 合金は実用的にはAlを添加して α 相を安定化させます。 α 相は変形に必要な転位の運動に拘束があり、圧延加工により結晶は α 相の(0001)底面が圧延面に平行となります。このような特異な方向に結晶が集積することを集合組織(texture)と称しますが、 α 合金はもともと変形能は劣り強度が高いという特徴を持っていますが、textureの発達により更に強度は増加します。

4. 塑性変形

チタンの α 相はhcp構造であるため、構造は等方的ではなく(異方性を有します)、軸比($c/a=1.597$)が存在します。そのため原子が密に存在する結晶の(0001)面の $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向には原子が動き易いのですが、(0001)面に垂直な方向には動き難くなります。これに対して原子の積層が似通っているfcc構造は等方的な構造で、原子が密に存在する{111}面の $\langle 10\bar{1} \rangle$ 方向に原子が動きます。fcc構造は原子の動く面と方向はhcp構造と違い、組み合わせが沢山あるために、原子の移動は容易となります(図3)。

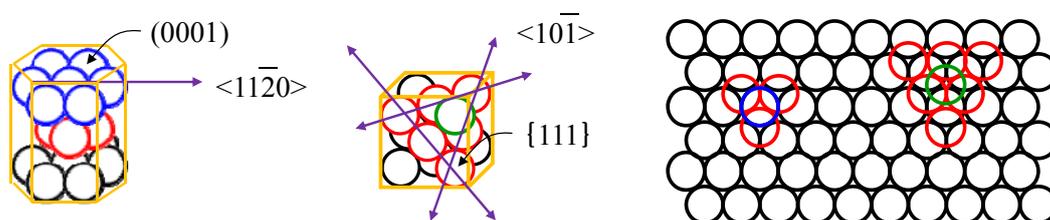


図3 hcp構造(左)とfcc構造(右)の主すべり系

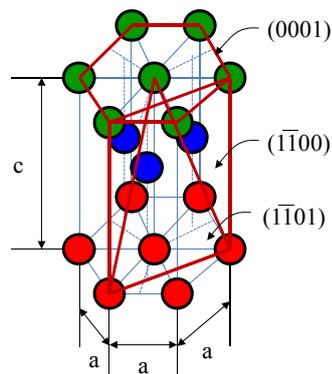
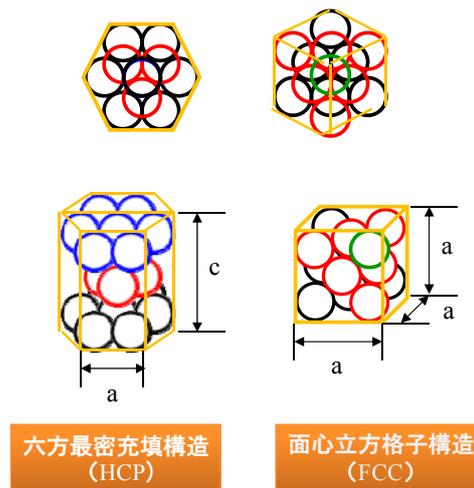


図5 hcp構造におけるすべり面



六方最密充填構造 (HCP)

面心立方格子構造 (FCC)

図4 hcp構造とfcc構造の原子配列の比較

それでは hcp 構造と fcc 構造の原子配列の違いを説明します。原子をパチンコ玉で代用します。パチンコ玉を机の上で密に並べると図 4 の黒い玉のように並べることができます。このパチンコ玉の上にパチンコ玉を載せる時、安定な載せ方は三つのパチンコ玉が接する中心の真上に置くことです（図 4 の赤い玉）。ここまでは hcp 構造も fcc 構造も同じですが、更にその上に積層させる時、hcp 構造では最初に机の上に並べた配置と同じ位置に積層しますが（図 4 の青い玉）、fcc 構造では二段目の三つのパチンコ玉が接する中心の真上に置きます（図 4 の緑の玉）。すなわち hcp 構造では一段目と三段目の配列が同じですが、fcc 構造では一段目、二段目、三段目の配置が異なります。

この配列が作る最小の単位構造が hcp 構造では、格子定数二つからなる六角柱状の配列であるのに対し、fcc 構造は格子定数が一つの立方体状の配列です。hcp 構造の二つの格子定数（ a と c ）の比は理想的には 1.633 ですが、チタンはこの値より低い 1.587 です。つまり積層方向への長さが理想値より小さく、最も原子が動き易い面である(0001)面以外の (1-100) 面や(1-101)面でも原子は動きます（図 5）。しかし fcc 構造における原子の動きの多様性に比べると著しく低く、原子が動き難いことに変わりません。チタンに代表される hcp 構造の金属が変形しにくいのは、このように原子の配列に起因します。

5. チタンの供与特性

5-1 ヤング率

金属に力を加えて変形させると、加えた力が小さい時は元の形に戻りますが、力が大きいと元には戻りません。前者を弾性変形、後者を塑性変形と称します。弾性変形の範囲内で、単位ひずみあたりの応力の増加を決める定数をヤング率と称します。ヤング率を求めるには、一軸の引張あるいは圧縮試験において、試料の歪みを歪みゲージや差動トランス型伸び系などで計測し、応力と歪みの比から算出します。また共振法や超音波パルス法でヤング率を測定する方法もあり、測定方法が JIS で規定化されています。

チタンのヤング率は 100GPa 程度で、金属の中では Mg や Al に次いで低く、鋼の半分程度です。ヤング率は、試料の原子間の相互作用エネルギーと原子間距離の関数として表記でき（図 6）、定性的には原子間力と相関があります。金属の原子間力を求めるのは簡単ではありませんが、定性的には金属原子の結合エネルギーで代用できます。結合エネルギーは金属原子が放出する電子の数に依存し、内殻電子である 3d 軌道の電子の放出が必要な Ti は、外殻電子のみの放出で結合が可能な Al や Mg よりも結合エネルギーは高く、逆に 3d 軌道の電子数の多い Fe や Ni より結合エネルギーは小さくなります。このため Ti のヤング率は Fe や Ni などより低く、Al や Mg より高い値を持ちます。

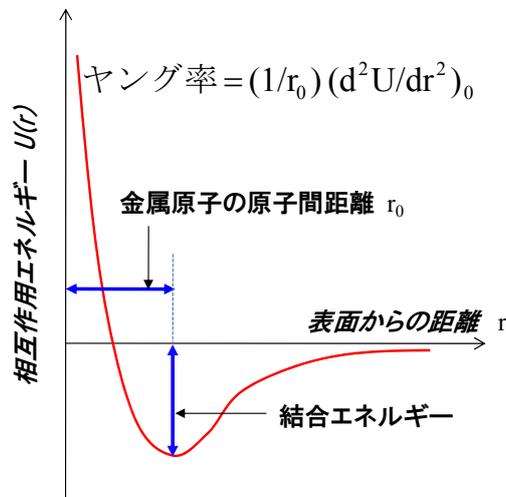


図6 原子間の相互作用エネルギーの距離の関係

5-2 プレスとスプリングバック

チタン板を塑性変形させる過程で問題になるのがスプリングバックです。スプリングバックとは、板の表裏に発生する力に起因しておこる変形です（図 7）。すなわち、板の曲げ加工において、板の表に圧縮力が裏に引張力が生ずるために、変形後に除荷すると反発力により、若干変形します。スプリングバックは角度で定量しますが、材質・板厚・加圧力・曲げ半径などに依存し、正確な予測は困難とされています。しかし、高強度（降伏応力）、低ヤング率であるほどスプリングバックは大きいことが判っており、Ti はステンレスの 2~3 倍高いスプリングバックがあります。そこで、スプリングバックを見込んで曲げ量を与えたり、板厚に合ったダイスを使用して、完全に密着するまで圧下するなどの措置が取られています。

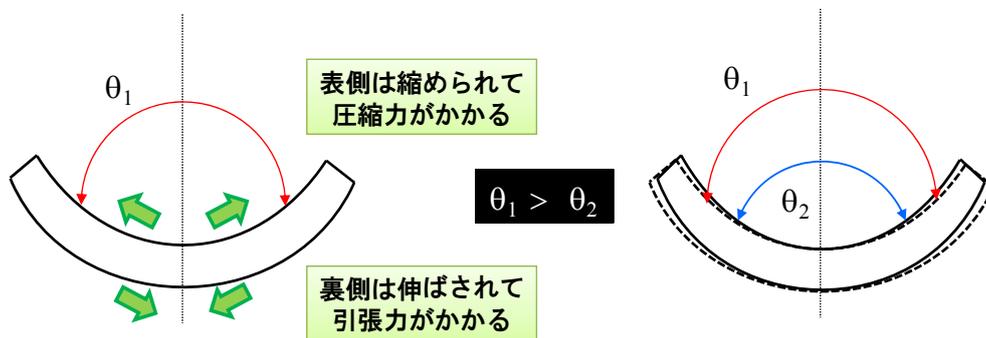


図7 板材の曲げ変形前(左)と後(右)の模式図

5-3 耐食性

チタンの耐食性はチタン表面を被覆する強固な酸化膜に起因します。図8は表面を研磨後に洗浄したチタンの最表面のO 1s XPSです。詳しい解析の結果、表面には数nm程度の酸化層と水酸基が存在するのが判りますが、この薄い酸化層がチタンを保護する役割を果たします。このように耐食性に優れた表面保護膜を不動態皮膜と称しますが、不動態とはイオン化傾向の大きい金属（卑な金属と称します）が、あたかもイオン化傾向の小さい金属（貴な金属と称します）のような挙動を示す状態を言います。この不動態膜は、硝酸のような酸化性の酸（酸素を供給する酸）の腐食には強いのですが、塩酸や硫酸などの非酸化性の酸（酸素を供給しない酸）では、酸素の供給が少ないために不動態膜が形成されずに腐食されます。チタンの不動態膜は食塩水などのような塩化物イオンやほとんどの有機酸、さらには硫化水素や亜硫酸ガスに対しても耐食性は優れます。一方で、高温高濃度の塩化物水溶液中では、隙間に滞留した海水に起因して塩素イオン濃度が増加して腐食が進行します（このような腐食をすきま腐食と称します）。

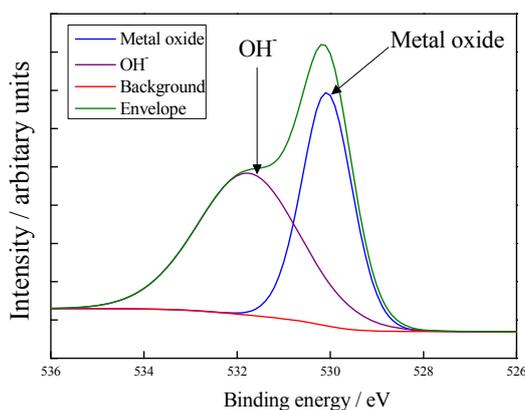


図8 純Ti表面のO 1s XPSスペクトル

5-4 疲労破壊

材料に負荷する応力が弾性限の範囲内であっても、その応力が繰り返し負荷されると、巨視的に変形することなしに材料は破壊してしまいます。これを疲労破壊と称しますが、実用的に重要な現象です。微視的にみると、一軸荷重下での変形ではすべり変形は材料全般に均質におこるのに対し、疲労ではすべり帯の幅が広がる傾向にあります。疲労がおこる過程は、亀裂の発生と成長に大別できます。亀裂の発生源は異相界面や非金属析出物であることが多く、これらは亀裂の成長にも影響を及ぼします。すなわち疲労は材料の組織の影響を受けます。さらに亀裂の成長は応力拡大係数と密接に関係があり、負荷応力幅に応じた応力拡大係数幅が大きいほど、亀裂の進展は大きくなります。Tiの場合、応力拡大係数が他の構造用金属材料に比べて小さいために、定性的には亀裂の成長は小さくなります。また引張強さに対する疲労強度の比（疲労強度/引張強さ）は0.5~0.6を示し、構造用材料の中では比較的高いとされています。

5-5 溶接性

チタンは酸素や窒素、水素との親和性が高く、溶接時に大気中のこれらの元素を固溶すると、溶接部を脆化させます。そのために溶接部を Ar などの不活性ガスで覆い、溶接中だけでなく溶接後も基材を大気から遮断して大気との接触を防ぎます。チタンの溶接は一般的には、TIG 溶接 (Tungsten Inert Gas welding) が用いられます。TIG 溶接では、プラス電極にタングステン、マイナス電極に被溶接物 (チタン) を配置し、Ar などの不活性ガス雰囲気下で、両電極間に発生させたアークで被溶接物を溶融させます。しかし TIG 溶接は被溶接物の板厚が増すと溶接性が劣化することから、中厚板用の溶接の開発が求められ、その一つとして MIG 溶接 (Metal Inert Gas welding) があります。MIG 溶接は、プラス極に消耗電極としてチタンワイヤをマイナス極に被溶接物を配置し、TIG 溶接と同じように不活性雰囲気下にて両電極間にアーク放電を発生させて溶接させます。

6. 最後に

資源が豊富で魅力的な特徴をもつチタンは、新金属として期待されていますが、一方で、活性金属であるために精錬や加工が難しく、競合材料とはコスト面で見劣りがします。特に、低温で安定な α 相は hcp 構造であるために塑性変形が難しく、高温 β 相を活用するための合金化と組織制御を施す必要があります。しかし上述の通り、高温では酸素との反応が進むために、プロセス加工における雰囲気制御などでコスト高を招き、実用のチタンのほとんどは純チタンで使用されるというのが現状です。このような状況で、最近注目を浴びているのが医療用チタン合金です。チタンは金属の中では細胞毒性が低く、生体内および生体に接する材料として広く利用され始めています。低いヤング率を利用した人工骨、超弾性を利用した歯列矯正ワイヤーやメガネ、ステント、動脈瘤クリップなど、チタン合金の利用が増加しています。こうした分野はコストが高くても需要があり新たな市場となっていますが、量的には構造用材料に比べると少なく、残念ながらチタンの生産量を大きく変えるには至りません。一方、高い活性により形成される酸化物は、熱的・化学的に安定であるだけでなく耐食性や安全性に優れ、白色性を利用した顔料や、光照射による導電性を利用した感光体、紫外光吸収を利用した日焼け止めなど、多方面で使用されています。その中でも光触媒機能は、大気や水などの環境汚染物質の浄化や、抗菌、防汚などを目的として広く利用されています。

学術的には興味深い特性を示すチタンも、工業的には価格が障害となり、鉄鋼材料のような汎用性を確立するのは難しいかもしれません。しかし他の金属材料では見られない特徴を活かした用途開発、とりわけ従来の航空・宇宙分野に加え、環境・エネルギー分野において可能性が期待できます。最後に、チタンの情報を更に入手されたいという方は、チタニウム協会が多彩な技術資料や文献を発刊していますことを御紹介し、本稿を閉じます。