

# チタンの基礎

ものづくり基礎講座（第25回技術セミナー）

『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

[masahasi@imr.tohoku.ac.jp](mailto:masahasi@imr.tohoku.ac.jp)

2011. Nov. 21 14:00~16:10

クリエイション・コア東大阪 南館3階 研修室BC



東北大学

# Tiの用途先

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』  
2011. Nov. 21 14:00~16:10 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



PowerBook G4 15インチモデル



シーマCM333-B



エリクソンR320 TITAN



福岡ヤフードーム



ビッグサイト



真空チタンカップ



チタンリング



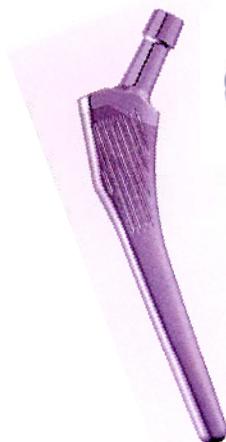
チタン印鑑



浅草寺宝蔵館



メガネフレーム



ステム



脳動脈瘤手術クリップ



歯列矯正ワイヤー



Yoshimura R-77J



純チタン片手鍋

# Tiの発見と命名

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』  
2011. Nov. 21 14:00~16:10 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



William Gregor  
(1761-1817)  
1790年にコーンウォール  
採掘イルメナイト鉱石からTi抽出



Martin Heinrich Klaproth  
(1743-1817)  
1795年にハンガリー採掘ルチル  
鉱石からTi抽出

*'Wherefore no name can be found for a new fossil (element) which indicates its peculiar and characteristic properties, in which position I find myself at present, I think it is best to choose such a denomination as means nothing of itself and this can give no rise to any erroneous ideas. In consequence of this, as I did in the case of uranium, I shall borrow the name for this metallic substance from mythology, and in particular from the Titans, the first sons of the earth. I therefore call this metallic genus, titanium.'*

# Ti合金と物理的性質

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』  
2011. Nov. 21 14:00~16:10 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



	Ti	AISI321	7075-T6	AZ31-X	Zr
融点 /K	1941	1673-1700	749-911	838-905	2125
結晶構造	hcp ↔ bcc (1158)	fcc	fcc	h	
密度 /g/cm <sup>3</sup>	4.54	8.03	2.80		
原子番号	22	26(Fe)	13(Al)	12(Mg)	40(Zr)
原子量	47.90	55.84	26.97	24.32	
ヤング率 / GPa	10.94 × 10 <sup>4</sup>	19.9 × 10 <sup>4</sup>	7.14 × 10 <sup>4</sup>	4.46 × 10 <sup>4</sup>	8.93 × 10 <sup>4</sup>
ポアソン比	0.34	0.3	0.33	0.35	0.3
電気抵抗 / 10 <sup>-8</sup> Ω·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		
熱伝導率 / W/(m·K)	17.2	13.0	121.3		
熱膨張係数 / 293-373K	9.0 × 10 <sup>-6</sup>	16.5 × 10 <sup>-6</sup>	23.6 × 10 <sup>-6</sup>		
比熱 / kJ/kg·K at RT	0.54	0.50	0.96		

**高温耐熱材料**

**形状付与が可能**

**軽量材料**

**高温・高濃度の酸を  
除き耐食性良**

**活性金属のために  
不純物の影響大**

# Ti合金の機械的性質

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』  
2011. Nov. 21 14:00~16:10 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



	合金名	熱処理	引張強度	耐力	伸び/%	
純Ti (CPTi)	JIS1種	加工材	275-412	>167	>27	数値幅は不純物の 強化効果を表す
	JIS2種	加工材	343-510	>216	>23	
	JIS3種	加工材	481-618	>343	>18	
耐食α合金	Ti-0.15Pd	焼鈍材	426			<b>不純物が高いほど強度大</b>
強力α合金 (near α)	Ti-5Al-2.5Sn	焼鈍材	850	820	18	
	Ti-8Al-1V-1Mo (811)	加工材	1000-1100	930-1030	15-18	高強度
	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si (6242S)	時効材	892		15	耐熱・加工性良
	Ti-4Al-5Zr-0.5Mo-0.25Si (IMI585)	時効材	1061			<b>α相の固溶強化大のAlを添加</b>
α+β合金	Ti-6Al-4V (6-4)	時効材	990	1100	10	汎用性大 展伸材・鍛造材
	Ti-6Al-6V-2Sn (662)	時効材	1166			<b>β相安定化元素を添加し、 強度と熱間加工性を改善</b>
	Ti-11Sn-5Zr-2.5Al-1Mo-0.25Si (IMI679)	時効材	1098			
β合金	Ti-13V-11Cr-3Al	時効材	1270	1200	8	高温特性良
	Ti-11.5Mo-4.5Sn-6Zr (BIII)	時効材	1382	1212	11	高強度加工性良
	Ti-4Mo-8V-6Cr-3Al-4Zr (BC)	時効材	1440			<b>更にβ安定化元素添加により 強度と加工性を改善</b>
	Ti-15Mo-5Zr (15-5)	時効材	1664			
	Ti-15Mo-5Zr-3Al (15-5-3)	時効材	1470	1450	14	高強度加工性良

# Ti合金

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』  
2011. Nov. 21 14:00~16:10 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



強度：滑り系が少なく、変形を担う転位の移動度が低い $\alpha$ が多い程、優れる。  
加工性・靱性：塑性変形をおこすべく滑り系の多い $\beta$ が多い程、優れる。  
ヤング率：強度が高い $\alpha$ が多い程、高い。  
溶接性：機械的性質の劣化をまねくOやNの固溶度が低い $\alpha$ が多い程、優れる。

高温強度・ヤング率・溶接性

強度・加工性・靱性

$\alpha$ 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  $\alpha$

$\alpha$ 合金に近い組織で、 $\alpha+\beta$ 合金と $\alpha$ 合金の間

$\alpha+\beta$ 合金

延性・強度に優れ、加工性・溶接性・耐食性に優れる。

Near  $\beta$

$\beta$ 合金に近い組織でわずかに $\alpha$ 相を含む。

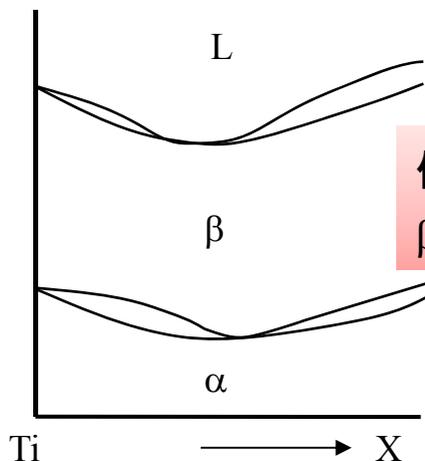
$\beta$ 合金

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。

# Ti合金の相安定性

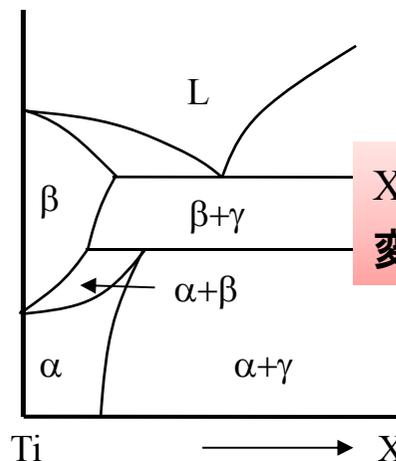


(a) 全率固溶型 : Hf, Zr



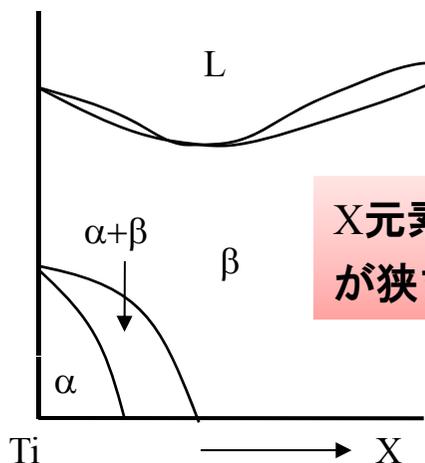
低温では $\alpha$ が高温では $\beta$ が全組成で安定

(b)  $\alpha$ 相安定型 : Al, Ga, Sn, C, O, N



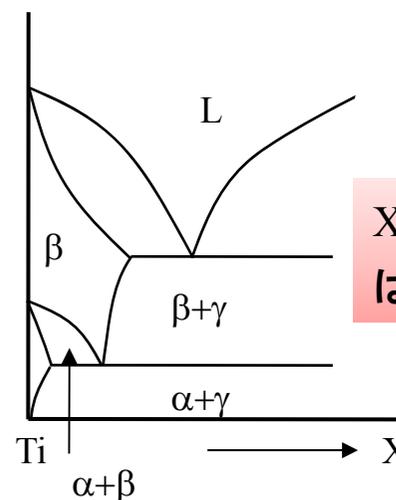
X元素の添加により $\alpha$ は変態点以上でも安定

(c)  $\beta$ 相安定型 : Mo, Nb, Ta, V, Re



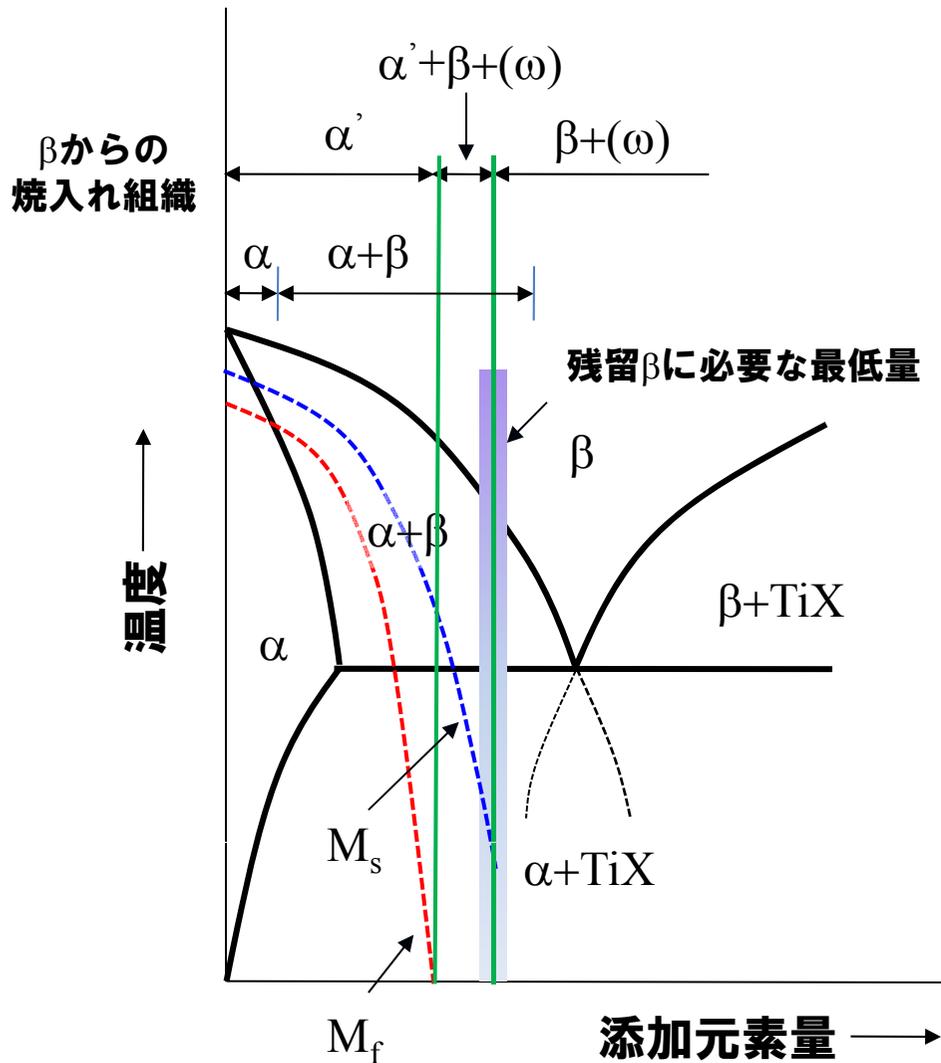
X元素の添加により $\alpha$ 領域が狭まり $\beta$ が広がる

(d)  $\beta$ 共析型 : Ag, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, W



X元素の添加により $\beta$ 領域は広がるが(c)程ではない

# β安定合金の平衡相



- α相：Tiの低温相（hcp構造）
- β相：Tiの高温相（bcc構造）
- α'相：β安定化元素量が少ない時に生成するhcp構造
- α''相：β安定化元素量の増加と共に $M_s$ 点が低下し、ある組成以上で生成する斜方晶構造
- ω相：hcp構造
- athermal ω：高温焼入れ時に生成
- isothermal ω：低温時効で生成
- ☞ athermal ω相はα''相と競合して生成

β相安定化には共析型元素の方が有利だが、急冷中にω析出により脆化



準安定β相（残留β相）が工業的に有利



## 基本的な考え方

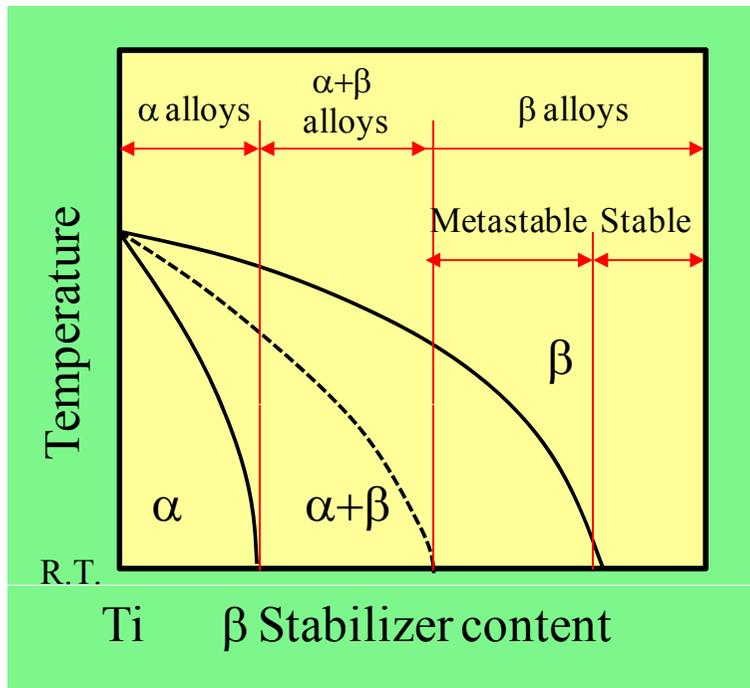
高温で固溶した添加元素を高温から急冷



低温で平衡濃度以上に固溶



時効により析出物の微細析出



①  $\alpha+\beta$ 合金： $\alpha+\beta/\beta$ 温度（ $\beta$ -transus）直下温度で加工（鑄造組織破壊）→

$\alpha+\beta$ 二相域で熱間加工により均一組織化

②  $\beta$ 合金： $\beta$ を室温で残留させるために（準安定 $\beta$ と称する）、添加量が室温でのマルテンサイト変態開始点組成以上にする（この組成以下ではマルテンサイト変態が起こり、 $\beta$ 相残留不可）。 $\beta$ -transus温度以上に保持後急冷し、時効により $\alpha$ 相析出。

**（注意）**  $\alpha+\beta$ 合金も $\beta$ 合金も時効温度や時間を適切に選択しないと、 $\omega$ 相が析出し脆化を引き起こす（ $\omega$ 脆性）

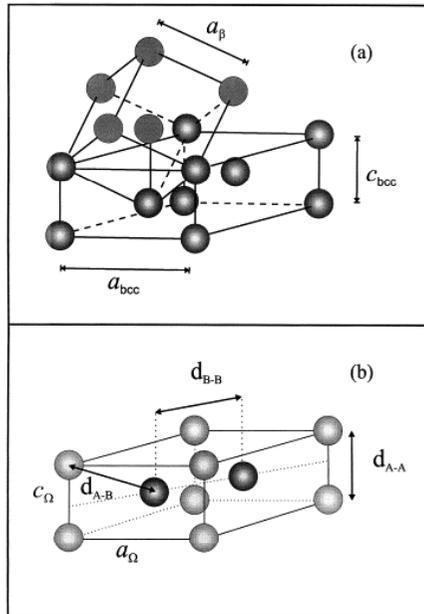
# Ti合金に出現する $\omega$ 相

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』  
2011. Nov. 21 14:00~16:10 東北大学金属材料研究所 正橋直哉

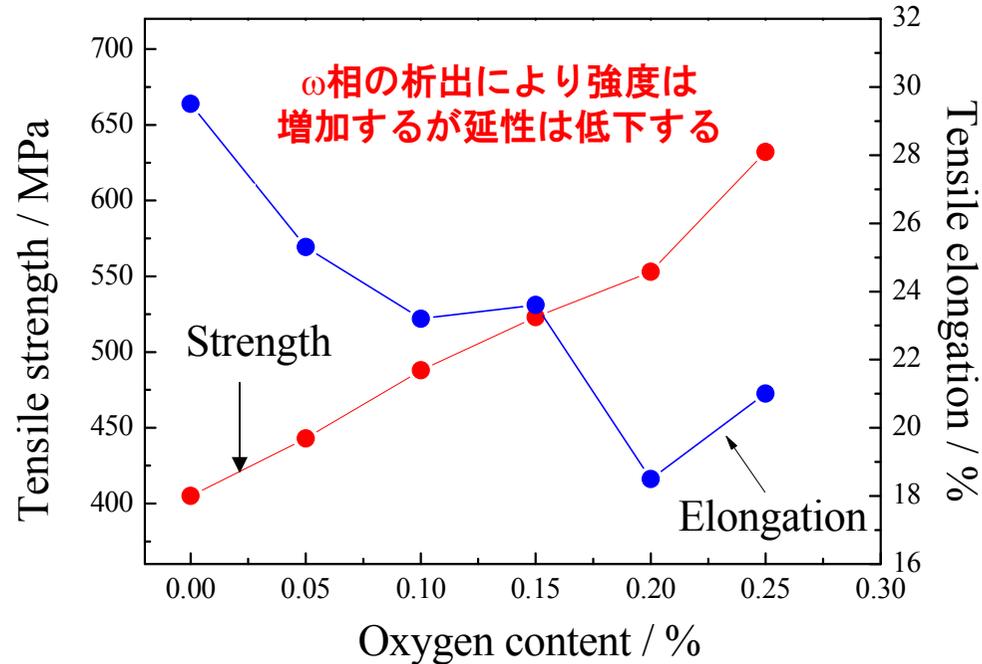


$\omega$ 相：限られた組成範囲で濃度揺らぎを伴い数nm微細析出

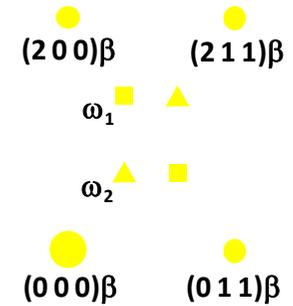
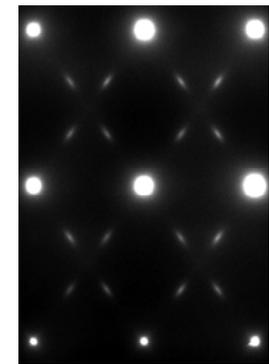
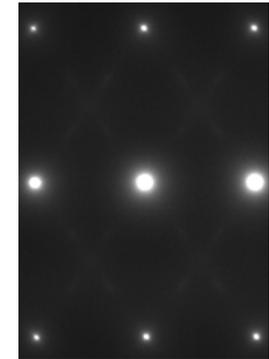
- ① 高温  $\beta$ 相を室温で残留させる過程で析出 (athermal  $\omega$ )
- ② 準安定  $\beta$ 相を400°C以下で保持すると析出 (isothermal  $\omega$ )



J. Alloys Compd. 284 (1999) 251.



$\omega$ 相が析出したTi38Nb合金の室温引張特性  
(宮崎照久 東北大学修士論文 2005)



$\beta$ 相中に析出した $\omega$ 相の電子線回折図形

**$\omega$ 相は加工性を劣化し、合金設計や熱処理に注意が必要**

# Ti合金の設計の考え方

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』  
2011. Nov. 21 14:00~16:10 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



(a) 変態点を低下させ、変形能に優れた $\beta$ 相を安定にする合金元素を選択。

⇒ $\alpha+\beta$ 合金あるいは $\beta$ 合金

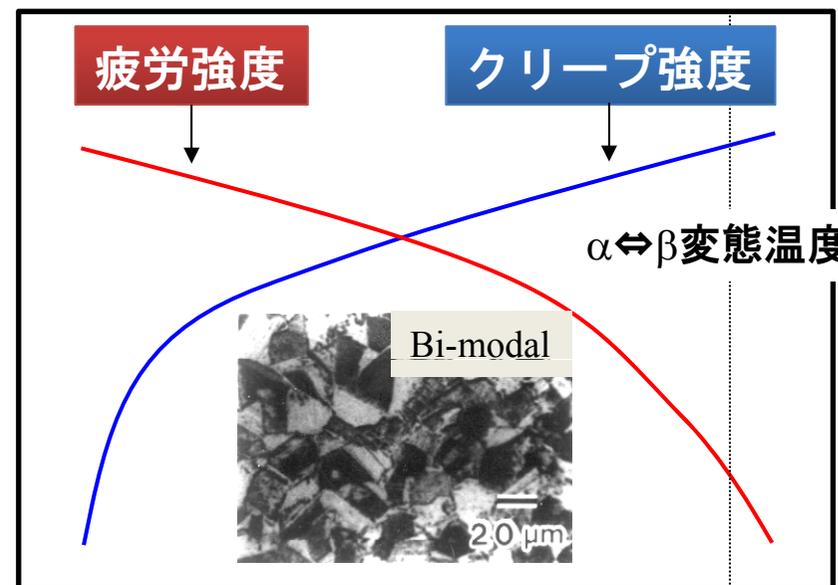
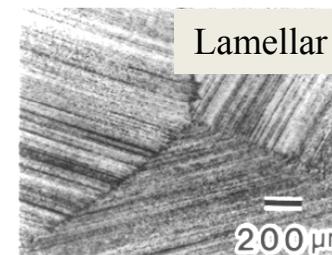
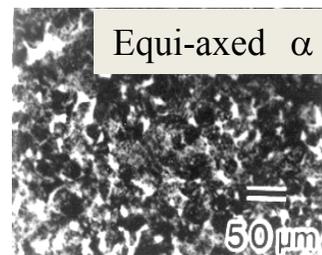
(b)  $\beta$ 相を安定にするのは $\beta$ 相開放型と $\beta$ 共析型の合金元素。

$\beta$ 相開放型 : V, Zr, Nb, Mo, Hf

$\beta$ 共析型 : Cr, Mn, Fe, Co, Ni

(c) 実用に利用される添加元素

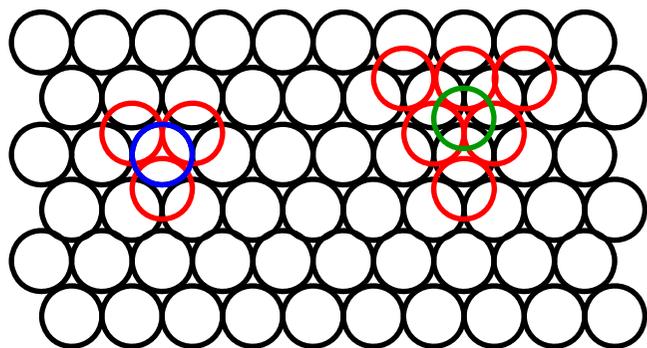
$\beta$ 安定化に必要な添加元素濃度は、 $\beta$ 共析型の方が $\beta$ 相開放型よりも少量だが、共析変態により分解がおこったり、 $\omega$ 相析出による脆化がおこるために、**実用的には $\beta$ 相開放型の添加元素が多用される。**



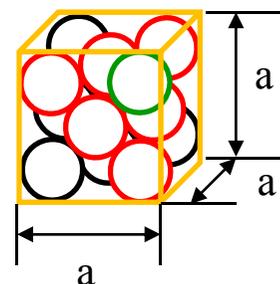
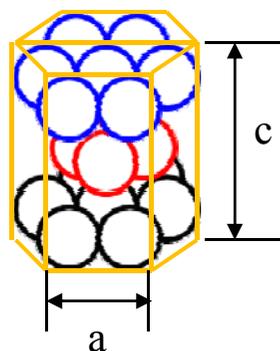
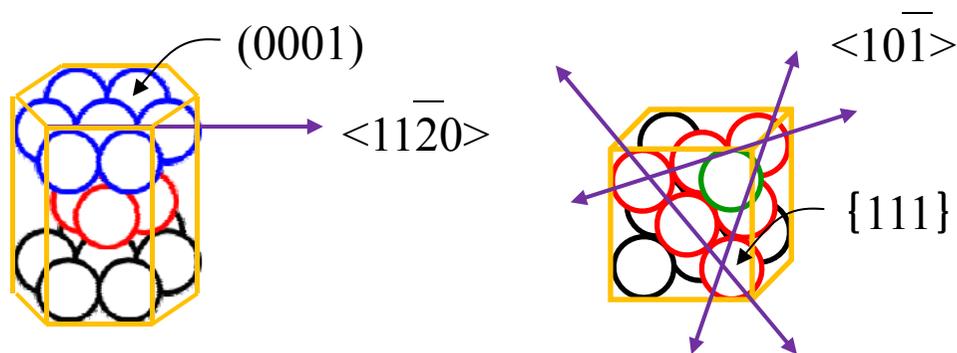
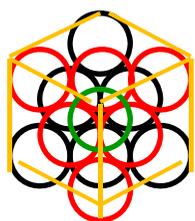
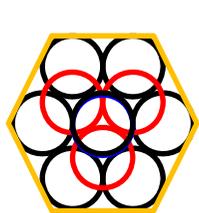
多い ←  $\alpha$ 相の体積分率 → 少ない

低い ← 溶体化処理温度 → 高い

# 結晶異方性



結晶は最密面ほど凹凸が少なく滑り抵抗が小さく滑り面となる。また滑り面内で、最も密に原子が並んだ方向に滑りやすい。



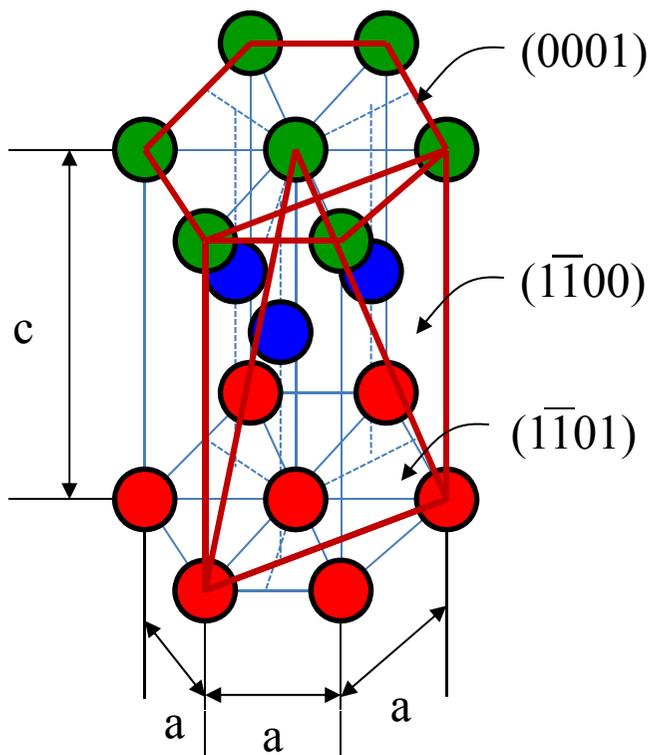
六方最密充填構造 (HCP)

面心立方格子構造 (FCC)

HCPの滑り面は1種類しかないがFCCは4種類あるため、滑りの頻度は高い

HCPは変形させにくい

# 塑性変形



$c/a \geq 1.633$  : (0001) 充填率 >  $(11\bar{0}0)$   $(11\bar{0}1)$  充填率

→ (0001) 滑りがおこりやすい

$c/a \leq 1.633$  : (0001) 充填率 <  $(11\bar{0}0)$   $(11\bar{0}1)$  充填率

→  $(11\bar{0}0)$   $(11\bar{0}1)$  滑りがおこりやすい



Tiのc/aは1.587で非底面滑りがおこりやすいが、  
Cd (1.886)やZn (1.856)は底面滑りがおこる



理想的なHCP結晶では、高さcと底面の原子間距離aの比は正四面体の高さの2倍と稜の長さの比に等しい

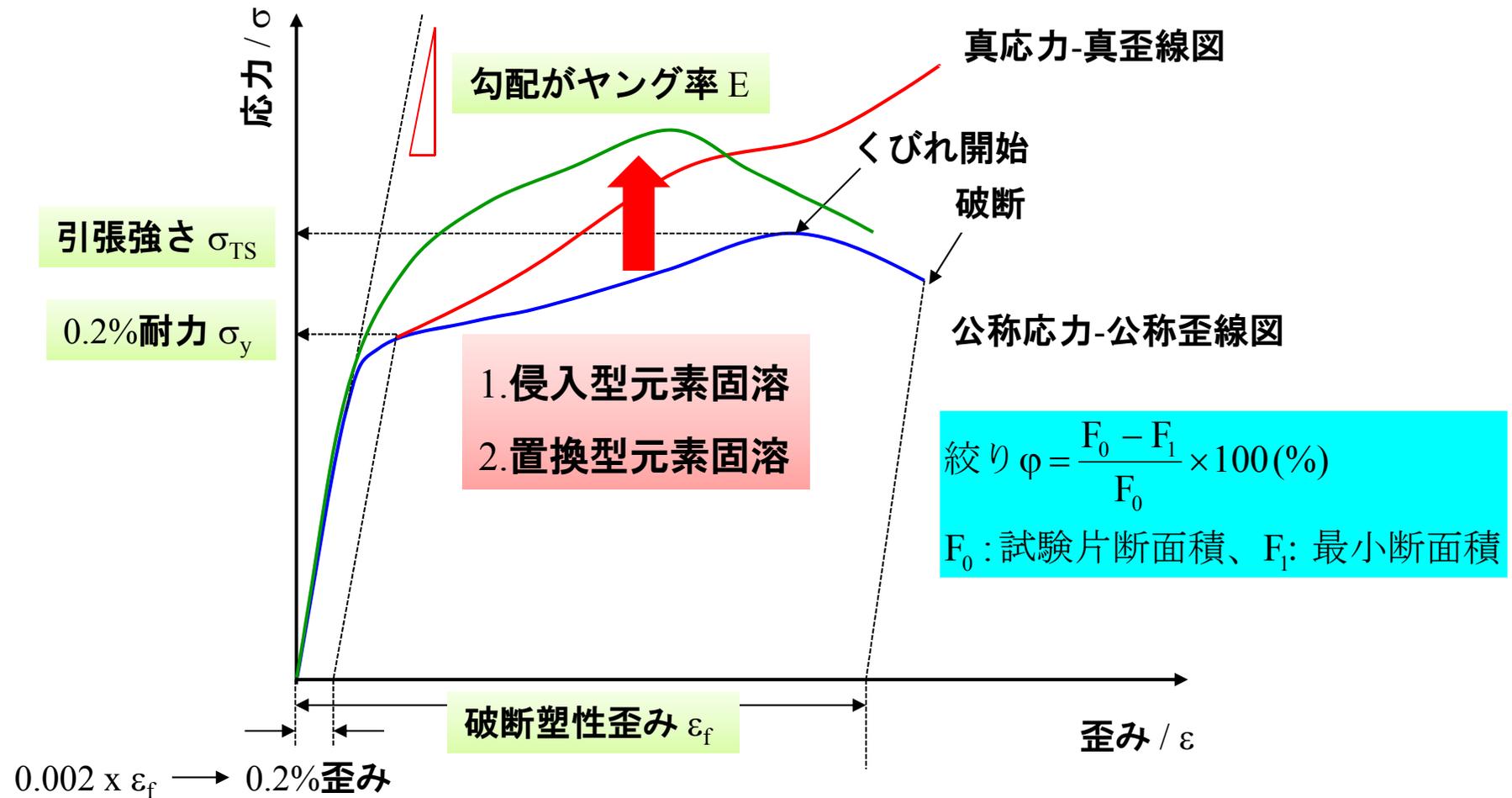
$$\frac{c}{a} = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 1.633$$

低温では  $(11\bar{0}0)$  高温では  $(11\bar{0}1)$  も滑る

非底面は空隙率が高いためにOやNの侵入サイトになりやすいために、純度により非底面滑りは影響を受けやすい

# 引張試験の応力歪線図

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』  
2011. Nov. 21 14:00~16:10 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



降伏点を超えると断面積は小さくなり、  
標点間距離は増加する。正確にはその  
時々の断面積と標点間距離で応力と歪  
みを算出しなければならない

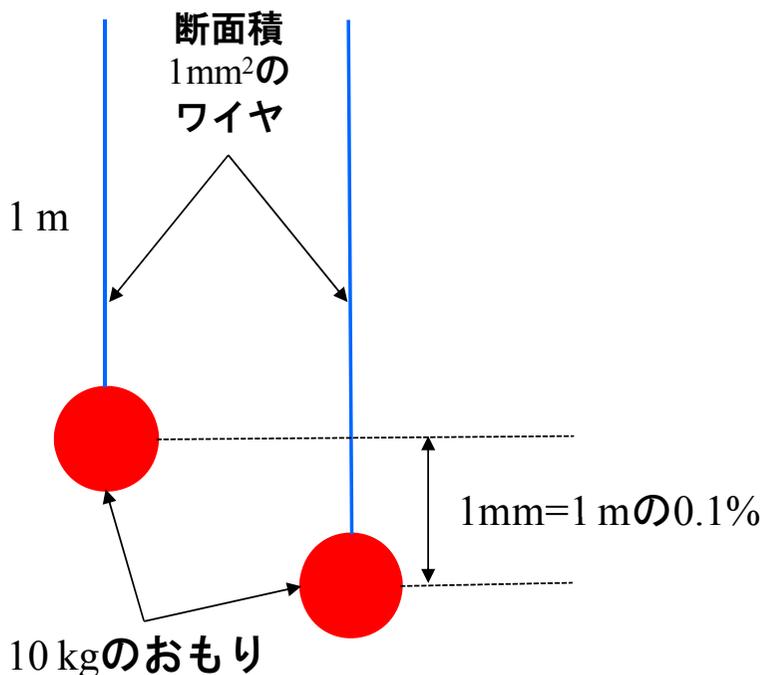
真応力  $\sigma_r = \sigma_a \times (1 + \varepsilon_a)$ 、 真歪  $\varepsilon_r = \ln(1 + \varepsilon_a)$   
 $\sigma_a$ : 公称応力、 $\varepsilon_a$ : 公称歪み

# ヤング率

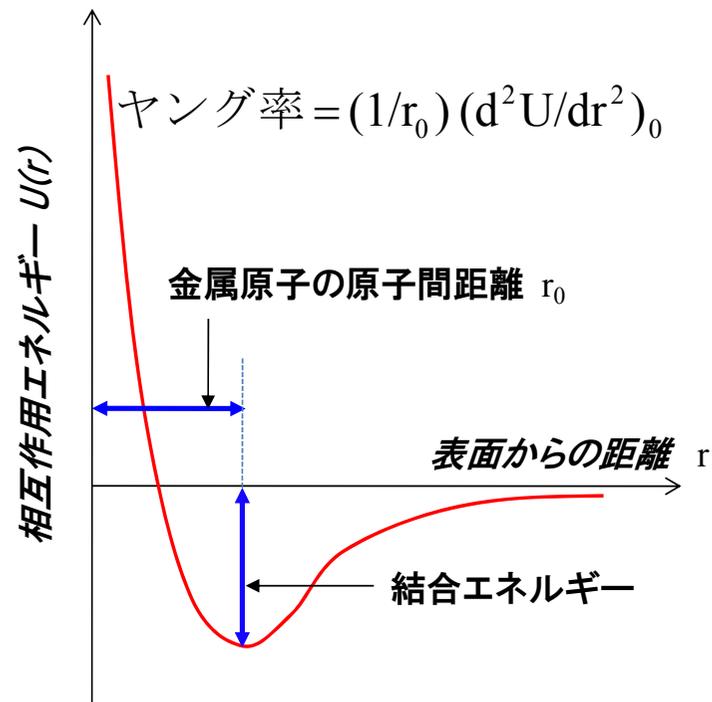
ものづくり基礎講座『金属の魅力をみなおそう 第一回 チタン』  
2011. Nov. 21 14:00~16:10 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



弾性変形の範囲で単位ひずみあたりの応力の必要値を決める定数をヤング率と称する。求め方は一軸引張あるいは圧縮試験において、応力と歪みの傾きから算出する。



$$\begin{aligned} \text{ヤング率} &= \frac{10(\text{kg})}{1(\text{mm}^2)} / 0.001 = 10000(\text{kg} / \text{mm}^2) = 10^{10}(\text{kg} / \text{m}^2) \\ &= 0.981(\text{MPa}) \times \frac{10^{10}(\text{kg} / \text{m}^2)}{10^5(\text{kg} / \text{m}^2)} = 98100(\text{MPa}) = 98.1(\text{GPa}) \approx 100(\text{GPa}) \end{aligned}$$



ヤング率は原子間距離 $r_0$ とその位置の $U(r)$ 曲線の曲率で決まる。

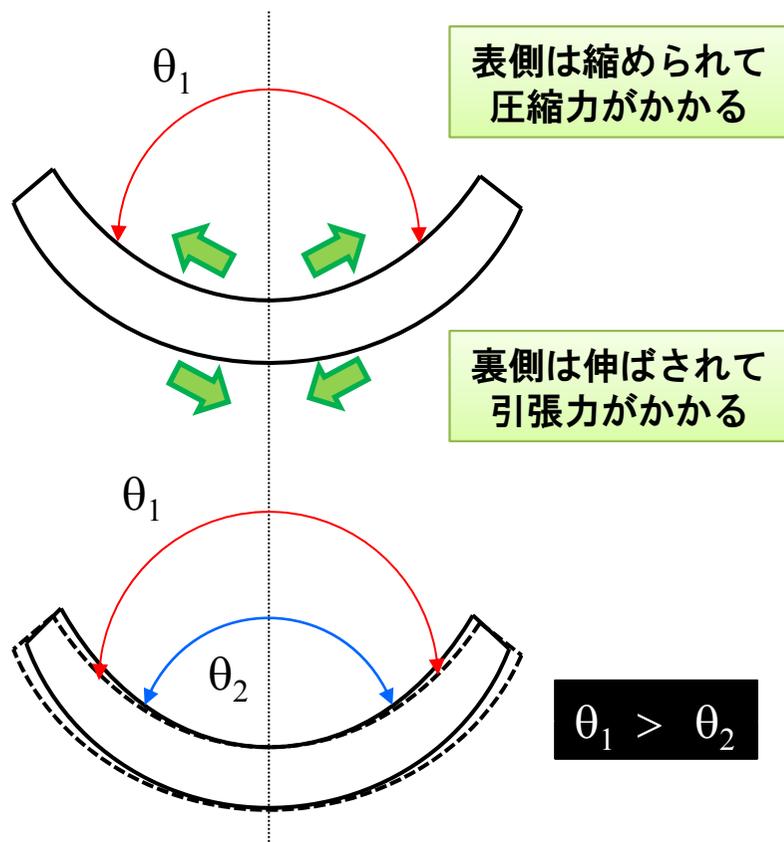
Tiの $r_0$ は低くFe等よりヤング率は低い

# プレスとスプリングバック

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』  
2011. Nov. 21 14:00~16:10 東北大学金属材料研究所 正橋直哉



【スプリングバックとは】プレスによる曲げ加工では、板の表側に圧縮力が裏側に引張力が生じ、変形後に除荷すると反発力により、若干変形します。これをスプリングバックと称し、一般に角度で定量します。スプリングバックは、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。



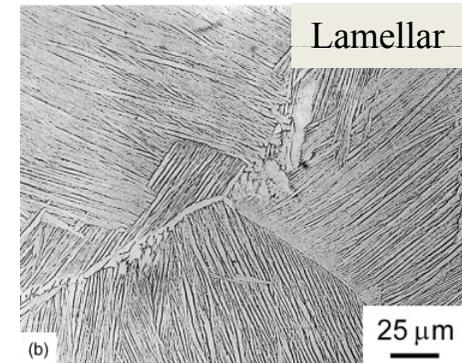
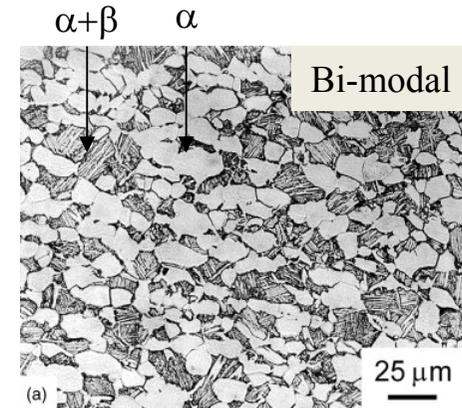
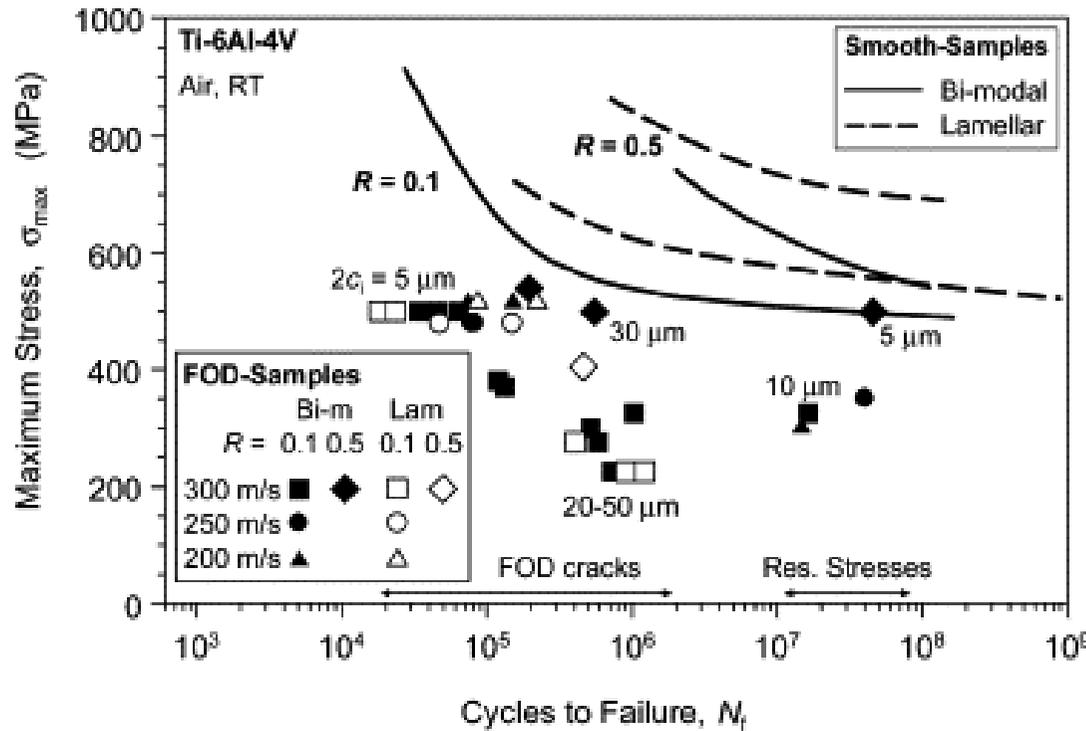
高降伏応力、低ヤング率の材料ほど  
スプリングバックは大きく、Tiはス  
テンレスの2~3倍高い。

スプリングバックを見込んだ曲げ  
量を与えたり、板厚に合ったダイ  
スを使用し、完全に密着するまで  
圧下することが有効

# 疲労



Tiは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。



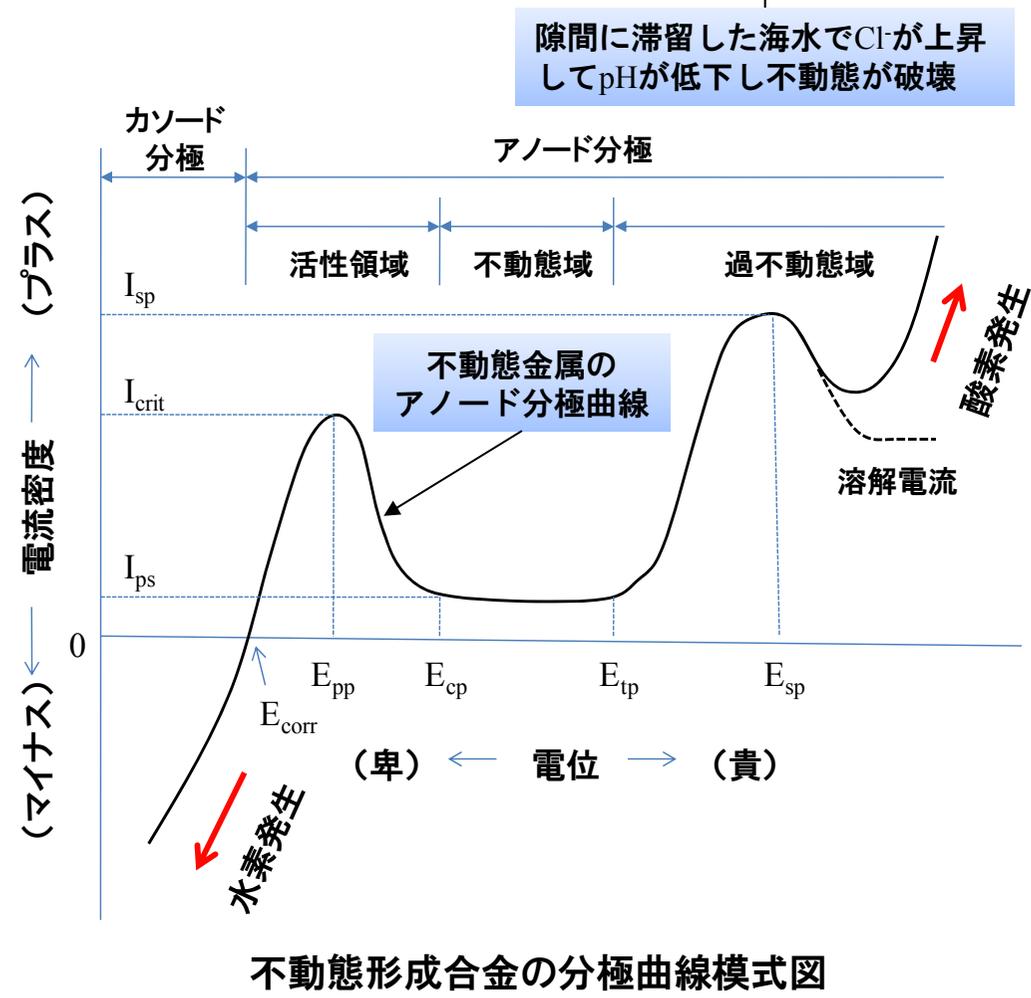
J. Peters and R. Ritchie, International Journal of Fatigue 23 (2001) 413-421

Lamellar組織がbi-modal組織より疲労強度は優れているが、Foreign-object damage (FOD)により組織によらず疲労特性は劣化する。

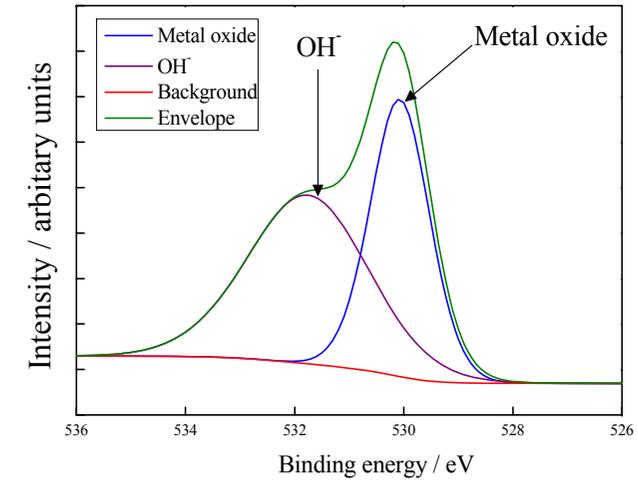
# 耐食性



Tiは表面に**不動態皮膜**を形成するため耐食性に優れる。しかし不動態膜が不安定な硫酸などの非酸化性酸（酸素を供給しない酸）では、耐食性が劣る。また高温高濃度の塩化物水溶液中では**すきま腐食**が発生する。



## 水和酸化物あるいは水和オキシ水酸化物



純Ti表面2.6nm領域からのXPSスペクトル

Ti表面の自然酸化膜は不動態被膜として基材腐食を抑制するが、非酸化性酸溶液では酸化膜を形成するOが不足し耐食性は劣る。

# 溶接性

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』  
2011. Nov. 21 14:00~16:10 東北大学金属材料研究所 正橋直哉

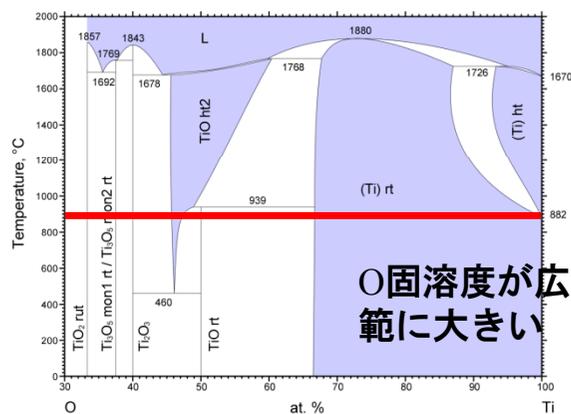


東北大学

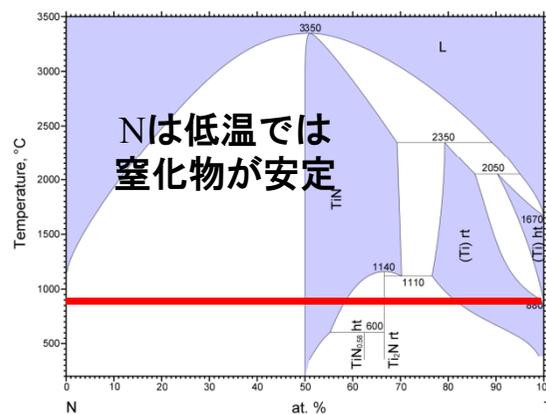
溶接中空気に曝される恐れのあるアーク溶接ではシールドを十分に行う必要があるが、溶接中空気に曝される恐れのない抵抗溶接では施工上の制約はほとんどなく、固有抵抗が高い分だけ低電流で溶接可能であり、装置上の制約もない。

新日鐵技法385(2006)81-85

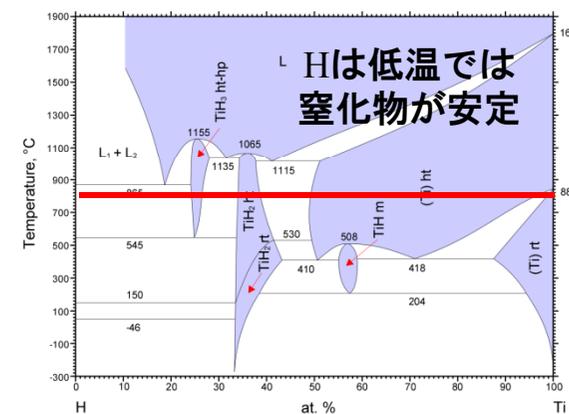
活性の高いTiは、溶接時に大気中のO・N・Hと反応し、溶接部が脆化する。そのため溶接部をシールドガスで大気から遮断し、**大気との接触をふせぐ必要がある。**



Ti-O状態図



Ti-N状態図



Ti-H状態図

☞ TiはO・N・Hと親和力が強く、β相程固溶度が高い。また機械的性質を劣化させる

*Thank you for attentions.*

