

# Vフリー Ti-Al-Fe系チタン合金ストリップの開発

## Development of V Free Ti-Al-Fe Based Titanium Alloy Strip Products

國枝 知徳\*      塚本 元気      小池 良樹  
Tomonori KUNIEDA      Genki TSUKAMOTO      Yoshiki KOIKE

### 抄 録

チタン合金の用途拡大のため、Super-TIX<sup>®</sup>51AF (Ti-5Al-1Fe) の冷間圧延ストリップおよび Super-TIX<sup>®</sup>20AFG (Ti-2Al-0.2Fe) の熱間圧延ストリップの開発を行った。高強度  $\alpha+\beta$  型チタン合金 Ti-5Al-1Fe は、Ti-6Al-4V よりも室温で高い加工性を有しており、冷間圧延ストリップ製造が可能である。さらに、室温、高温での成形性も高く、優れた特性を有している。Ti-2Al-0.2Fe は時計用途用に開発された高光沢・高研磨性のチタン合金であり、化学組成とマイクロ組織の制御により、鏡面性と加工性を両立している。Ti-2Al-0.2Fe の実機熱間圧延板の時計用途で求められる特性は、いずれも純チタンと比較して大幅に向上した。

### Abstract

To expand the application of  $\alpha+\beta$  type titanium alloys, cold strip products using Super-TIX<sup>™</sup>51AF (Ti-5Al-1Fe) and hot strip products using Super-TIX<sup>™</sup>20AFG (Ti-2Al-0.2Fe) were developed. The high strength  $\alpha+\beta$  type titanium alloy Ti-5Al-1Fe has higher workability at room temperature than Ti-6Al-4V, and its cold-rolled strip can be manufactured. Also, it has excellent properties, such as high formability at room temperature and high temperature. Ti-2Al-0.2Fe is a titanium alloy with high glossiness and abrasability developed for watch parts, and provides high specularity and workability with adequate control of the chemical composition and microstructure. All the properties required for watch parts in the hot rolled sheets of Ti-2Al-0.2Fe manufactured at a production mill have been improved drastically compared with the hot rolled sheet of pure titanium.

## 1. 緒 言

Ti-6mass%Al-4mass%V に代表されるチタン合金は、高比強度および耐食性に優れた材料として、古くから航空機用途に幅広く使用されている。また、近年では、それらの特性に加え意匠性、生体親和性にも優れることから、マフラー、コンロッドなどの自動車用途、ゴルフ、時計、眼鏡といった民生品用途に幅広く用いられるようになってきている。このように多種多様な用途に用いられることから、用途ごとに適したチタン合金が開発されている。

近年、チタン合金の合金元素として多用される V が高価なだけでなく、原料の約 95% が中国、ロシアおよび南アフリカに偏在していることからカントリーリスクの懸念がある。そのため、V フリーのチタン合金が望まれている。日本製鉄(株)では、安価汎用元素である、Al, Fe, Cu, O, N を活用した V フリーのチタン合金を種々開発している<sup>2)</sup>。

本報では、日本製鉄独自開発の高強度  $\alpha+\beta$  型チタン合金 Super-TIX<sup>®</sup>51AF (Ti-5mass%Al-1mass%Fe) の冷間圧延(以下、冷延)ストリップの開発および時計用途用に開発された高光沢・高研磨性の Super-TIX<sup>®</sup>20AFG (Ti-2mass%Al-0.2mass%Fe) 熱間圧延(以下、熱延)ストリップの開発について紹介する。

## 2. Super-TIX<sup>®</sup>51AF冷延ストリップの開発

Ti-6Al-4V に代表される Al を多く含有する高強度  $\alpha+\beta$  型チタン合金では、高い圧延反力、耳割れのしやすさ、高強度かつ低ヤング率ゆえの巻き戻し性の悪さなどからストリップ製造が難しいことが知られている。そのため、このような高強度  $\alpha+\beta$  型チタン合金薄板は、通常、シート圧延もしくはパック圧延法と称される数枚のチタン板を重ね鋼材で囲い(パック)、保温しながら熱延する方法で製造される。しかしながら、上記方法では、生産性が低い上に板

\* 鉄鋼研究所 材料信頼性研究部 チタン・ステンレス研究室 主幹研究員 工博 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

厚精度が悪いなどの問題がある<sup>3)</sup>。そのため、熱延、冷延ミルを活用し一方向熱延板や冷延板のストリップ製造が可能であれば、これらの問題が解決するため多くの研究が行われている<sup>3-5)</sup>。日本製鉄でも、Ti-5Al-1Feの熱延ストリップ製造(約4mm厚)に成功している。一方で、Ti-6Al-4Vのような高強度 $\alpha+\beta$ 型チタン合金の工業規模での冷延ストリップはほとんど生産されていない。その理由の一つとして、冷延性が悪いことがある。六方最密充填構造(hcp)のチタンの変形はすべり変形および双晶変形により生じる<sup>6)</sup>。しかし、Alを含有するチタン合金では、双晶変形が起り難く、すべり変形が支配的となる。また、Alを多く含有すると $a+c$ すべりのCRSS(Critical Resolved Shear Stress)は非常に大きくなる<sup>7)</sup>。そのため、hcpの $c$ 軸方向の変形がし難くなり、加工性が悪くなる。

日本製鉄では、高強度 $\alpha+\beta$ 型チタン合金として、 $\beta$ 安定化元素として高価なVやMoを使用せず、安価汎用元素のFeを活用したTi-5Al-1Feを開発している<sup>2,8)</sup>。この合金は、Ti-6Al-4V ELI(Extra Low Interstitials)と同等の高い強度を有しており、さらに、優れた熱間加工性や高ヤング率を活用し、丸棒や熱延ストリップが量産され、コンロッドやゴルフクラブなどに使用されている<sup>2,3)</sup>。また、この合金は、Alの含有量がTi-6Al-4Vより少なく、熱間のみならず室温での加工性にも優れている。このような特徴から、冷延板のストリップ製造も期待できる。本章では、Ti-5Al-1Feの実機冷延ストリップ製造した冷延板の特性について紹介する。

## 2.1 実機冷延ストリップ製造

熱延ミル(瀬戸内製鉄所, 広畑地区)および冷延ミル(東日本製鉄所, 直江津地区)にて0.4mm厚の冷延ストリップを製造した。写真1に実機製造したTi-5Al-1Fe冷延ストリップの外観写真、図1に冷延焼鈍後の光学顕微鏡マイクロ組織を示す。実機製造の冷延板では非常に微細な等軸組織であった。

## 2.2 機械的特性および室温成形性

表1に0.4mm厚のTi-5Al-1Fe冷延板のL(板長手)方向の引張特性を示す。冷延板の引張特性もTi-6Al-4V ELI相当の強度-延性バランスが得られている。また、航空機用途で要求される105°曲げでも表面割れは発生しなかった。そこで、さらに室温での成形性を確認するため、3点曲げ試験および深絞り試験を行った。

図2に0.4mm厚のTi-5Al-1Fe冷延板の3点曲げ試験(ポンチ $R=0.4$ mm, クリアランス2mm, 押込み速度10mm/min)の最大曲げ角、写真2に3点曲げ試験後の試験片の外観写真を示す。ここで最大曲げ角は曲げ時に表面にき裂が発生した角度である。Ti-5Al-1Fe冷延板では、L, T(板幅)方向とも非常に曲げ性に優れており、特にT方向では

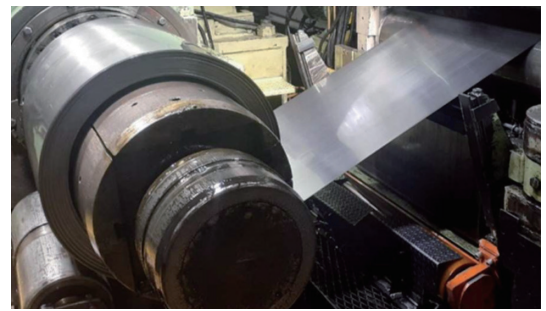


写真1 実機製造したTi-5Al-1Fe冷延ストリップの外観  
Appearance of cold-rolled Ti-5Al-1Fe strip manufactured at production mill

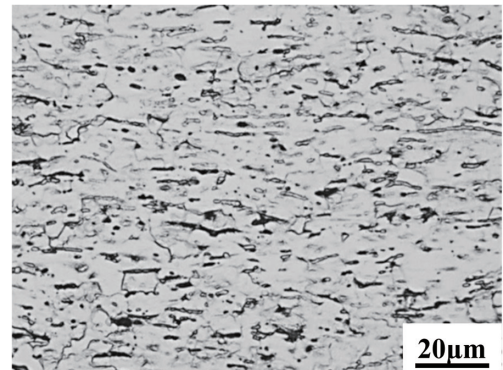


図1 実機製造したTi-5Al-1Fe冷延ストリップのマイクロ組織  
Microstructure of cold-rolled Ti-5Al-1Fe strip manufactured at production mill

表1 0.4mm厚のTi-5Al-1Fe冷延板の機械的特性  
Mechanical properties of cold-rolled Ti-5Al-1Fe sheet with thickness of 0.4mm

0.2%PS (MPa)	TS (MPa)	T-El (%)	Bending (105°)
770	929	14.7	OK

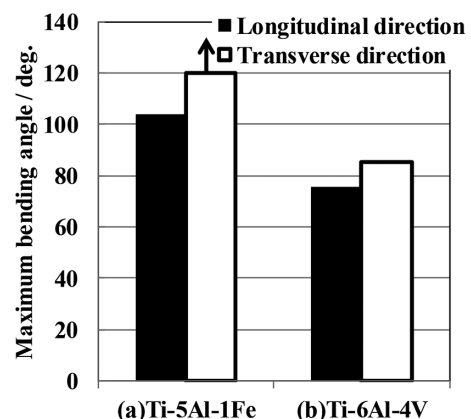


図2 3点曲げ試験での最大曲げ角  
Maximum bending angles in three-point bending test of (a) Ti-5Al-1Fe and (b) Ti-6Al-4V sheets with thickness of 0.4mm

試験限界(120°)まで曲げ加工しても割れは発生しなかった。一方、Ti-6Al-4V薄板(市中材)では、L, T方向とも80~90°で表面割れが発生した。

写真3にTi-5Al-1Fe冷延板の深絞り(試験片 $\phi 80$ mm,

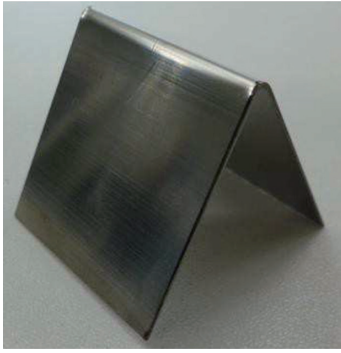


写真2 0.4mm厚のTi-5Al-1Fe冷延板の3点曲げ加工後の写真

Cold-rolled Ti-5Al-1Fe sheet with thickness of 0.4mm after three-point bending test

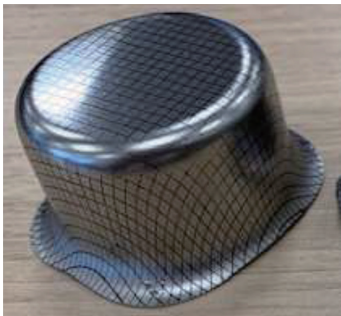


写真3 0.4mm厚のTi-5Al-1Fe冷延板の深絞り試験後の写真

Cold-rolled Ti-5Al-1Fe sheet with thickness of 0.4mm after deep drawing test

ポンチ径φ40mm, しわ抑え力2.8ton, ナフロンシート潤滑)後の外観写真を示す。Ti-5Al-1Fe冷延板では肩部での割れなどは発生せず室温での深絞り成形も可能であった。このように、Ti-5Al-1Fe冷延板は室温での成形性に非常に優れている。

### 2.3 高温引張試験

図3に700および800℃, ひずみ速度 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}/s$ (標点間距離35mm, ストローク制御)でL方向に大気雰囲気での高温引張試験した際の伸びを示す。ここで, 試料には実機と同様の方法で製造した1mm厚の冷延焼鈍板を用いた。700℃では, ひずみ速度 $1 \times 10^{-2}/s$ で伸びが100%未満であったが, それ以外では100%以上と大きかった。800℃では,  $1 \times 10^{-3}/s$ で伸びが約200%であった。なお, ひずみ速度 $1 \times 10^{-4}/s$ では伸びが減少したが, この原因は, 低ひずみ速度ほど大気雰囲気による酸化の影響が大きいためと考えられる。そのため, 酸化の影響がなければ200%以上の伸びが得られていたと推定される。

表2にm値を示す。m値は, 700℃の高ひずみ速度では0.3未満であったが, 700℃の低ひずみ速度や800℃では0.3以上であった。超塑性の目安は伸び200%以上, m値0.3以上とされている。従って, Ti-5Al-1Fe冷延板では800℃以上の温度で超塑性を示すことが分かる。

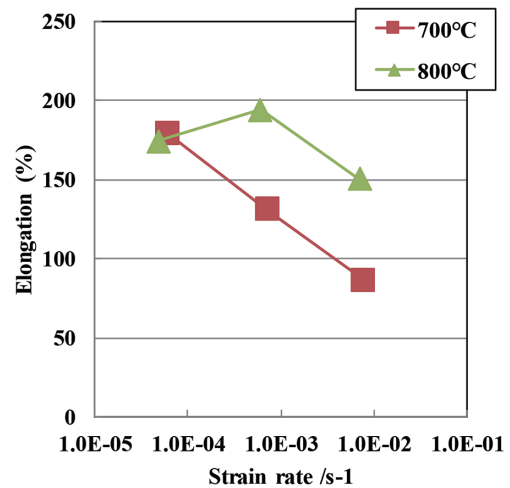


図3 Ti-5Al-1Fe冷延焼鈍板(1mm厚)のひずみ速度による高温引張試験時の伸び変化

Change in elongation of cold-rolled Ti-5Al-1Fe sheet (1mm thick) in relation to strain rate at high-temperature tensile test

表2 Ti-5Al-1Fe冷延板の流動ひずみ0.2におけるm値

	Strain rate ( $10^{-2} \sim 10^{-3}/s$ )	Strain rate ( $10^{-3} \sim 10^{-4}/s$ )
700℃	0.28	0.31
800℃	0.31	0.35

一般に, Ti-6Al-4Vでは,  $\alpha$ 相と $\beta$ 相の相分率がほぼ同等になる900℃前後, ひずみ速度 $1 \times 10^{-4}/s$ 程度で超塑性が発現する<sup>9,10)</sup>。また, 細粒材では, 800℃でも超塑性が発現することが報告されている<sup>11)</sup>。Ti-5Al-1FeはTi-6Al-4Vよりも, このような温度での $\beta$ 相分率が低いいため, 超塑性特性は発現し難い。しかし, 冷延板のマイクロ組織は微細等軸組織(図1)であるため, 800℃と $\beta$ 相分率が低い温度でも超塑性が発現したと考えられる。このことから, Ti-5Al-1Fe冷延板は超塑性特性を必要とする厳しい形状への成形も可能と考えられる。

以上より, Ti-5Al-1Feでは, 実機冷延ストリップ製造が可能であり, さらに, 室温, 熱間での成形性も非常に良く, 優れた特性を有している。そのため, これらの特徴を活用し, 今後の更なる用途拡大が期待される。

### 3. 高光沢・高研磨性のSuper-TIX®20AFGの開発

1章で述べたように, チタンはその軽量さや高耐食性, 高生体適合性から時計ケースやバンドなどの装飾品に適用されている。時計部材に用いられる金属材料としてはチタンの他にステンレス鋼が挙げられる。表3にチタンおよびステンレス鋼の時計部材に求められる特性について示す。チタンはステンレス鋼に対して, 密度が低い, 海水に対する耐食性が高い, 生体適合性が高い, 電波受信特性に優れる(比透磁率が1に近い)という優れた点がある反面, 鏡面研磨後の鏡面性が劣るという課題がある。日本製鉄では,



意匠性チタン TranTixxii® (トランティクシー) として、チタンのメリットを残しつつ、鏡面性を向上させたチタン合金 Super-TIX®20AFG (Ti-2Al-0.2Fe) をカシオ計算機(株)と共同開発した。本章では、Ti-2Al-0.2Fe 熱延ストリップの種々特性および適用例について紹介する。

### 3.1 Super-TIX®20AFG の化学組成

Ti-2Al-0.2Fe はチタンに約 2mass% の Al と微量の Fe を添加したチタン合金である。鏡面研磨後の鏡面性は研磨後の粗さに依存し、硬度が高いほど研磨後の凹凸が小さくなり、鏡面性は向上すると考えられる。しかしながら、硬度が高くなると、プレス成形性や穴あけ加工性などが悪化する。そのため、時計などのようにプレスによって成形されている部材向けの合金では、これらの両立が求められる。Ti-2Al-0.2Fe では、固溶強化元素として Al を選択することで、研磨による発熱に伴う硬度低下を抑制し、同レベルの強度を有するチタン合金と比較して高い鏡面性を実現している。さらに、Fe を微量添加することによって、焼鈍時に  $\beta$  相がピン止め粒子として働き、 $\alpha$  相の粒成長を抑制できる。これによって、焼鈍後に微細な等軸  $\alpha$  組織を形成することができ、鏡面性を向上させることができる。

### 3.2 熱延焼鈍板のマイクロ組織

図 4 に実機熱延焼鈍板のマイクロ組織を示す。Ti-2Al-0.2Fe では  $\alpha+\beta$  二相域加熱で熱延しているが、 $\beta$  安定化元素の Fe が 0.2mass% と非常に少ないため、ほぼ  $\alpha$  単相で熱延される。そのため、熱延板焼鈍時に再結晶が生じ、マイクロ組織は平均結晶粒径  $10\mu\text{m}$  以下の微細等軸組織であった。

表 3 チタンとステンレス鋼における時計部材に求められる特性

Properties required for watch parts in titanium and stainless steel

Properties	Titanium	Stainless steel
Density	<u>smaller</u>	larger
Glossiness (specularity)	lower	<u>higher</u>
Specific permeability (the closer it is to 1, the better)	<u>around 1.0001</u>	$\alpha$ SUS: 1.000 $\gamma$ SUS: 1.003–7
Biocompatibility	<u>higher</u>	lower

表 4 Ti-2Al-0.2Fe, JIS 2 種工業用純チタンおよび SUS304 における時計に求められる特性  
Properties required for watch parts in Ti-2Al-0.2Fe, JIS Class 2 commercially pure titanium, and SUS304

Properties	Unit		Ti-2Al-0.2Fe	CP titanium	SUS304
Specularity (DOI)	%	The higher it is, the higher mirror surface	84	55	–
Density	g/cc	The smaller it is, the lighter	4.47	4.51	7.93
Radio reception characteristics (specific permeability)	–	The closer it is to 1, the better	1.0002	1.0002	1.004
Radio reception characteristics (specific resistance)	$\mu\Omega\text{-cm}$	The higher it is, the better	95	45	72
Vickers hardness	HV1.0	The higher it is, the harder	203	120	170
Corrosion resistance for seawater	–	–	○	○	×

た。さらに、粒界や  $\alpha$  粒内に超微細な  $\beta$  相が均一に分散している。このような組織は  $\beta$  単相域焼鈍で得られる針状組織と比較して鏡面性が優れている。このように、3.1 節で述べた化学組成の最適化に加えて、熱延条件や焼鈍条件を制御することによって、鏡面性に適したマイクロ組織を形成させることで、優れた鏡面性の実現が可能となる。

### 3.3 熱延焼鈍板の各種特性

表 4 に Ti-2Al-0.2Fe, JIS 2 種純チタンおよび SUS304 における時計に求められる特性を示す。ここで DOI (Distinctness Of Image) とは、写像性を示す指標で、像の鮮明さに対応する。写真 4 に示した写真の通り、DOI が高い試料の方が、文字がより鮮明に映っていることが分かる。Ti-2Al-0.2Fe では、純チタンと比較して DOI が約 50% 以上向上しており、著しく鏡面性が向上していることが分かる。また、密度に関しても純チタンより約 1% 小さく、SUS304 と比較すると 40% 以上小さい。電波受信特性に影響する比透磁

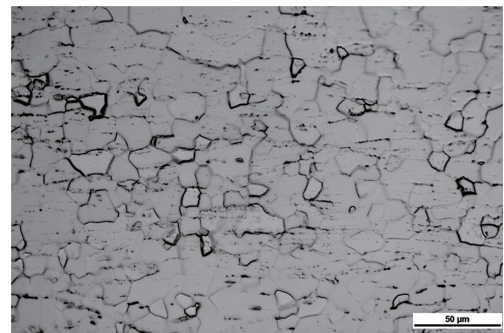


図 4 実機製造した Ti-2Al-0.2Fe 熱延ストリップのマイクロ組織  
Microstructure of hot-rolled Ti-2Al-0.2Fe strip manufactured at production mill

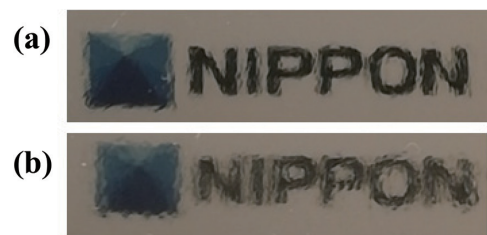


写真 4 鏡面研磨したチタンの写真 (a) 高 DOI, (b) 低 DOI  
Mirror-polished titanium with (a) high DOI and (b) low DOI

率と電気抵抗率に関して、比透磁率は純チタンと変わらないが、電気抵抗率は純チタンの2倍以上になっている。さらに、ビッカース硬度も純チタンと比較して約70%増加している。海水に対する腐食発生やイオン溶出に関しては、純チタンと同等であり、SUS304と比較して極めて優れている。このようにTi-2Al-0.2Feは時計用途に必要なすべての特性が向上したチタン合金となっている。

Ti-2Al-0.2Feは時計用途用に開発された高光沢・高研磨性のチタン合金であり、化学組成とマイクロ組織の制御により、鏡面性と加工性を両立している。Ti-2Al-0.2Feの実機熱延板の時計用途で求められる特性は、いずれも純チタンと比較して大幅に向上した。

### 3.4 実際の適用例

写真5にSuper-TIX®20AFGが採用されたカシオ計算機のG-SHOCK“GMW-B5000TR-9”の写真を示す。GMW-B5000TR-9では、本合金の採用により、これまで鏡面加工が難しかったチタン素材で、ステンレス素材と同等の仕上げを施すことが可能になり、G-SHOCKのチタンモデルでは初めてベゼルとバンドに天面フルミラー仕上げを実現させている。さらに、この鏡面性によりIP (Ion Plating) の美しさを引き出す新たな表現が可能となり、G-SHOCKのメタルモデルでは初のマルチカラー IP の採用を可能にしている。このようにSuper-TIX®20AFGは鏡面性およびそれに付随する意匠性に対して大きく寄与するチタン合金であり、今後、更なる用途拡大が期待される。

## 4. 結 言

本報では、 $\alpha+\beta$ 型チタン合金の用途拡大を目指し、高強度 $\alpha+\beta$ 合金Super-TIX®51AF (Ti-5Al-1Fe)の冷延ストリップ製造および高光沢・高研磨性のSuper-TIX®20AFG (Ti-2Al-0.2Fe)の開発について紹介した。まず、Ti-5Al-1Feでは、実機での冷延ストリップ製造が可能であり、冷延板のマイクロ組織はバック圧延で製造されたTi-6Al-4V薄板と同等の微細な等軸組織を形成する。また、室温での曲げ性や深絞り性に優れるとともに、高温で超塑性を発現する。このように、室温、高温での成形性を有しており、これらの特徴を活用することで、更なる用途拡大が期待される。

Ti-2Al-0.2Feは時計用途用に開発された高光沢・高研磨性のチタン合金であり、化学組成とマイクロ組織の制御により、鏡面性と加工性を両立している。Ti-2Al-0.2Feの実機熱延板の時計用途で求められる特性は、いずれも純チタンと比較して大幅に向上した。本合金はカシオ計算機のG-SHOCK“GMW-B5000TR-9”に採用されており、従来のチタンではできなかった天面フルミラー仕上げの実現に寄与している。



写真5 Super-TIX®20AFGが採用されたG-SHOCK“GMW-B5000TR-9” (提供：カシオ計算機(株))

G-SHOCK made of Super-TIX™20AFG “GMW-B5000TR-9”, provided by CASIO COMPUTER CO., LTD.

### 謝 辞

Super-TIX®20AFGの開発にご協力いただいたカシオ計算機(株)佐藤順一氏、岡村直樹氏、小林和真氏、丸憲太郎氏、長澤翔太氏に感謝の意を表します。

### 参照文献

- 1) 稲垣育宏 ほか：新日鉄住金技報. (396), 23 (2013)
- 2) 藤井秀樹 ほか：新日鉄住金技報. (396), 16 (2013)
- 3) 川上哲 ほか：新日鉄住金技報. (396), 69 (2013)
- 4) 前義治 ほか：日本金属学会誌. 39, 997 (1975)
- 5) 福田正人：軽金属. 55, 544 (2005)
- 6) 花田修治：鉄と鋼. 76, 13 (1990)
- 7) Qin, H. et al.: Acta Materialia. 71, 293 (2014)
- 8) 藤井秀樹 ほか：新日鉄技報. (375), 99 (1999)
- 9) 西野良夫 ほか：塑性と加工. 27, 339 (1986)
- 10) Paton, N. E. et al.: Metallurgical Transactions A. 10A, 241 (1979)
- 11) Lee, T. et al.: Metals. 5, 777 (2015)



國枝知徳 Tomonori KUNIEDA  
鉄鋼研究所 材料信頼性研究部  
チタン・ステンレス研究室 主幹研究員 工博  
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



塚本元気 Genki TSUKAMOTO  
鉄鋼研究所 材料信頼性研究部  
チタン・ステンレス研究室 主任研究員



小池良樹 Yoshiki KOIKE  
鉄鋼研究所 材料信頼性研究部  
チタン・ステンレス研究室