

構造用チタン合金“メタラジー”：これまで・現在・これから

“Metallurgy” of Structural Titanium Alloys: Past-Current-Future

松本 洋明*
Hiroaki MATSUMOTO

抄 録

日本の構造用チタン (Ti) 合金の研究開発の動向について、これまで・現在の状況を顧みるとともに、今後の方針について著者の思う所に言及した。加工プロセス・組織制御の基盤的研究方針として、データ科学を援用した“見直しの”な研究開発を推進し、経験則によらない真に最適なプロセス条件・組織形成を見出す必要がある。また、革新的な研究指針として、ゲームチェンジングなアプローチ、例えばこれまで構造用に展開されなかった非平衡相 (マルテンサイト、オメガ相)、不純物添加を積極的に活用した最適な合金・組織・力学設計が挙げられる。チタンの歴史は鉄鋼に比べれば極めて浅く、まだまだ可能性を秘めている。

Abstract

Regarding the trends in research and development of structural titanium (Ti) alloys in Japan, this manuscript reviewed the past and current situation and mentioned the author's thoughts on future strategy. As a basic research policy for deformation processing and microstructural control, it is necessary to promote “the reviewing” on research and development thanks to a data-science approach for finding out the optimum process condition and microstructural formation truly, that does not depend on empirical rules. In addition, optimal design of alloy/microstructure/mechanical property as “a game-changing approach”, for example focusing on the non-equilibrium phases (martensite, omega phase) or the impurity addition in Ti alloys that have not been developed for application of structural component, is given as an innovative research direction. The history of titanium is extremely short compared to that of steel, therefore it still has big potential.

1. はじめに

チタン (Ti) および Ti 合金は、実用的な工業用金属材料では Mg, Al の次に軽量で、良好な耐食性、室温強度 (300 ~ 1300 MPa の引張強度)、高温強度を呈すことから、航空機用を中心に一般民生品や医療用にわたり応用は多岐に渡る。Ti 合金は構成される相・結晶構造に依存して、平衡相で α (HCP) 型、 $(\alpha+\beta)$ 型、および β 型 (BCC) の種類に大別され、実用的には 1951 年に開発された Ti-6Al-4V 合金を中心に展開、以降この合金を基準として様々な合金が開発・実用化された。製錬・塑性加工の技術構築、Ti および Ti 合金における物性・材質の基礎的理解は 1990 年代までにおよそ確立され、後述するような様々な研究開発ブームを経て、現在、次の戦略に向けた岐路に立っているように思われる。

本稿では、日本におけるこれまでと現在での Ti 研究のアクティビティを振り返るとともに、“これから”について著者らの研究成果を一例として著者の考えを紹介するとともに、今後の日本における Ti 研究の方向性について検討したい。

2. これまでと現在

Ti は 1946 年にクロール法による製造方法が確立され、実用材料として大きく進展した金属材料である。今、著者は 1993 年に出版された「日本でチタンの研究開発はどこまで進んでいるか (社団法人日本鉄鋼協会)」を手に取り、約 30 年前の日本の状況を顧みている¹⁾。これは、日本鉄鋼協会から 1986 年に“チタン材料研究会”が発足され体制が構築された後、1990 年に“耐熱強靱チタン研究部会” (岸輝雄部会長) が発足され、この部会での研究成果をまとめ

* 香川大学 創造工学部 教授 博士(工学) 香川県高松市林町 2217-20 〒761-0396

た報告書である。内容は多岐に渡り、プロセス（精錬、溶解、
 鋳造、塑性加工）、組織と特性（強度、靱性、高温特性、表面特性、
 拡散と相変態）、および新合金のテーマで産官学の多くの機関が
 成果を報告している。ここでは、生産技術的な確立のみならず基礎
 研究の成果も充実しており、実用化ターゲットも多岐に渡り、日本
 におけるチタン研究アクティビティーの全盛期であった事が伺える。
 現在では、後述するようなブームを経て、新たな岐路に立っている
 ように思われる。

1990年代以降では世界的にも、また日本でも多くの低廉型Ti合金が
 開発・実用化されている^{2,3)}。(α+β)型合金における理解が深化し、
 1980年代以降、特に1990年代ではβ型合金の研究開発がブームを
 迎える。β型Ti合金の研究開発は航空機用を中心に1950年代から始
 まっている。代表的な航空機用β型合金として、Ti-10V-2Fe-3Al
 (Ti-10-2-3)合金やTi-5Al-5V-5Mo-3Cr (Ti-5553)合金があり、
 優れた強度・疲労特性・高靱性からランディングギアに実用化され
 ている。Ti-5553合金は1990年代以降にロシアを中心に開発され
 た比較的新しい合金である。日本におけるβ型合金における潮流
 として、1980年代以降では、準安定β型合金におけるω変態やそ
 れに由来した{332}双晶に関する研究開発が隆盛を極め、産業から
 も多くのβ型合金・準安定β型合金が開発された。1990年代以
 降では、準安定β型合金で特異な相変態におけるフォノンのソフト
 化と派生するω変態および熱弾性型α'マルテンサイト変態を利用し
 た、“生体用低弾性率β型Ti合金”および“形状記憶・超弾性β型
 生体用Ti合金”に関する日本発の研究開発が隆盛を極め、現在も
 学側を中心として多くの基礎原理が発信され^{4,5)}、世界的にみても
 日本の強みとなっている。

現況、日本では航空機産業が欧米に比べて弱い背景もあり、
 日本のチタン展伸材の生産量は純Tiが殆どであり用途も化学工業、
 電力、電解、プレート式熱交換器用が大半を占める。一方で、
 2010年以降は、世界的な航空機需要の著しい増加に伴い⁶⁾Ti合金
 の材料・重工業の国内企業においても現在進行形で航空機用のTi
 合金の製造技術の確立に注力されている（コロナの影響があるもの
 の、その終息後にまた盛り返すであろう）。このように現在では、
 日本においても航空機用途への新展開が重要な局面を迎えつつあ
 る。このような中で、後述するように産学の研究開発においても、
 如何に日本独自の技術開発ができるか、提案できるかが今後の
 発展において重要な課題・鍵となる。

3. これから（基盤性と革新性の両面から）

現況では純Tiでの実用的な展開、および生体用β型Ti合金での
 研究開発（学側を中心とした潮流）が特に“日本の強み”であり、
 これからもこの潮流は堅持すべきではあるものの、先述したよ
 うに航空機用途においても日本の技術力・研究開発力を強力に推
 進させる必要がある。そのた

めにも、例えば“航空機Ti合金の技術確立”において後述するよ
 うな基盤性・革新性での課題をクリアにする必要がある。以下で
 は、構造用Ti合金の“もの造り”としての基盤的な方向性および
 Ti合金の機械的特性を飛躍的に高度化させる革新的な方向性につ
 いて著者の研究成果を一例として、紹介・検討したい。

3.1 構造用チタン合金の機械的特性の高度化と易加工性の両立

図1はTi合金における強度-延性バランス（引張強度-引張全伸び）の
 関係⁷⁾および強度-破壊靱性バランス⁸⁾をまとめている。これらには
 トレードオフの関係があり、いわゆる“バナナカーブ”の関係があ
 る。一方で、これら関係にはギャップもあり、例えば強度-破壊靱
 性関係では、β型合金でより高い靱性を示すようになる。これは
 構成相としてβ相の方がより靱性に寄与するためである。また各
 構成相においてもギャップが観察され、これは組織因子の影響を
 強く受け、ラメラ形態においてより高い破壊靱性を示すように
 なる。他方、強度-延性バランスでも組織因子の影響が強く、靱
 性とは逆に等軸形態にて良好な室温延性を示す。またこれらの
 関係性では、組織形態のみならず、相分率、粒度、また結晶配
 向性にも強く影響される。このように、機械的特性を最適に
 協調化・高度化するためには精緻に組織制御する必要がある。
 今後において、機械的特性の更なる協調的な高度化と易加工性
 のバランスを指向した場合、基盤的および革新的な側面から研
 究開発を進展させる必要がある。具体的に、基盤的な側面とし
 てこれまでの“経験則”から脱却するために、現在の実用化プロ
 セス（鋳造・塑性加工）-組織形成-パフォーマンス（機械的
 特性）を繋ぐ連関的な作用機構の理解の深化とパフォーマンス
 を最適化させる組織・プロセス条件の選定が必要である。一方
 で、革新的な側面では、これまでにはない例えばゲームチェン
 ジングなTi合金の設計コンセプトの創出が望まれる

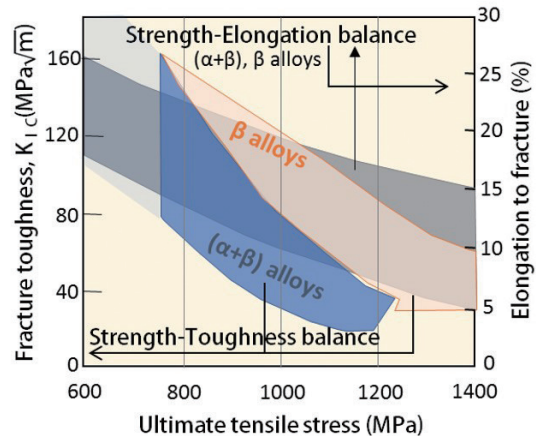


図1 Ti合金の引張強度-延性／破壊靱性バランス^{7,8)}
 Ultimate tensile strength and ductility/fracture toughness
 balance in Ti alloys^{7,8)}

る。具体的な研究アプローチとして、例えば前者（基盤性）では“マテリアルズ・インフォマティクス”に代表されるようにデータ科学を駆使して、これまでの現象論的な解釈と融合したプロセス・組織・材質予測モデルの構築が挙げられる。また後者（革新性）では、例えば非平衡相（マルテンサイト、 ω 相）や不純物添加、マルチスケールな不均質構造形成などの広義に“準安定状態”を基軸とした新展開も期待される。以下では代表的に Ti-6Al-4V 合金における著者の研究成果を中心に事例紹介として解説する。

3.1.1 (基盤性) Ti 合金の熱間加工と組織・材質予測

Ti 合金部材の一般的な製造フローでは、鋳塊（インゴット）の 1 次加工は均質化も併せ高温の β 単相域で熱間加工を複数回のパスで行い（インゴット・ブレイクダウン）、その後用途に依存して、 β 域もしくは $(\alpha+\beta)$ 域で加工される。その後ひずみ除去や β 相量の調整、 α 相の析出制御、また粒径や結晶方位の調整を目的に時効熱処理・静的熱処理が施され、市場に供せられる。この一連の複雑な工程において健全な加工性（割れの無い均一変形特性）を維持しつつ如何に組織の最適化を行うか、これまでの経験則に依存しない精緻な予測技術の確立が重要となる。健全な加工性においては塑性安定の状態を維持しつつ、加工エネルギーを最適に組織変化に要するエネルギーに変換される必要がある。これを定量的に評価する手法としてプロセスマップ法がある⁹⁾。詳細な説明は紙数の都合上割愛するが、例えば図 2 は等軸形態を出発組織とする Ti-6Al-4V 合金の鍛造加工（圧縮率 50%）におけるプロセスマップである。これより加工温度およびひずみ速度に依存して、組織変化への変換率であるパワー分散効率および塑性安定領域が変化する事が分かる。ここでいずれの加工温度においても低速変形域が最適な加工条件に相当する事が分かる。これは後述

するように、Ti 合金では鋼とは異なり α 粒および β 粒の再結晶過程が連続型で進行するためである。この Ti-6Al-4V 合金の熱間加工過程においては等軸組織が出発状態の場合、極低速域 (10^{-3}s^{-1} 以下) では超塑性が、低速～中速域では動的回復 (DRV) もしくは連続動的再結晶 (CDRX) が支配的に起き、一方でラメラ組織を出発組織とした場合では、 α -ラメラにおいてキンキング現象や動的球状化が起き、低温域においては粒界 α 相を起点として脆性的な破壊が誘発される。また両出発組織において低温-高速域の加工では adiabatic shear banding による塑性不安定な領域に相当し、加工過程で突発的な脆性破壊の危険性がある。この CDRX の活動について図 3 は Ti-6Al-4V 合金（等軸出発組織）において 700℃ の恒温鍛造過程における低角粒界（サブグレイン）および高角粒界の粒界密度を示している¹⁰⁾。

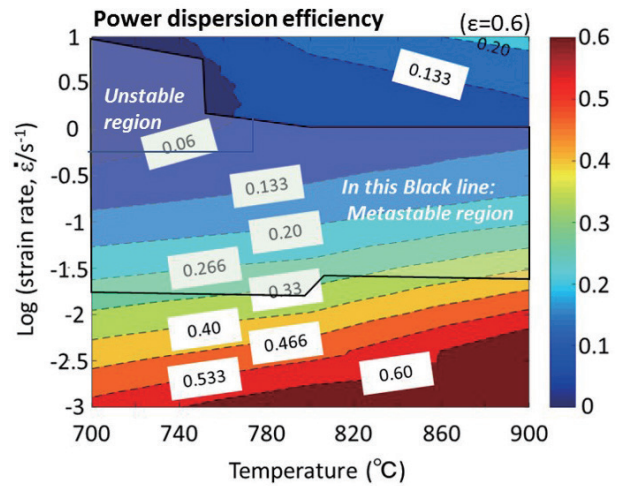


図 2 Ti-6Al-4V 合金（等軸出発組織）のプロセスマップ（文献 10）より改変引用）
Process map of Ti-6Al-4V alloy with equiaxed microstructure (referred and modified from reference 10))

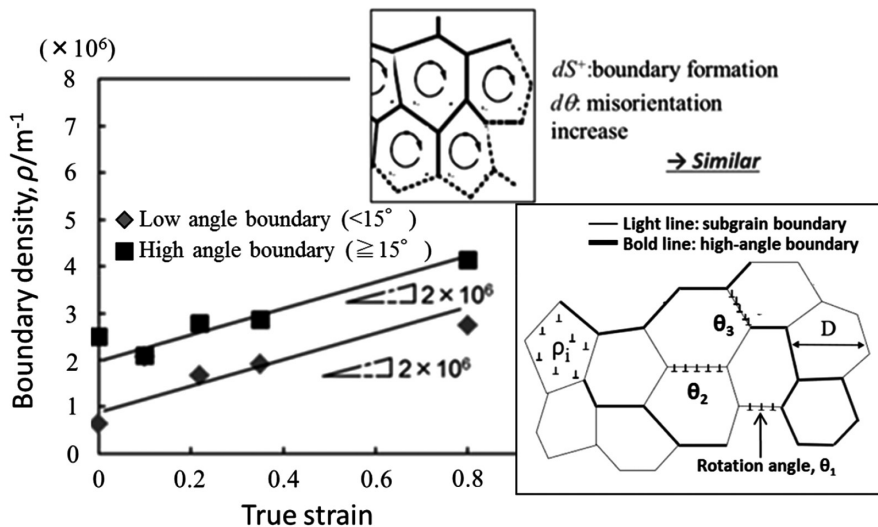


図 3 Ti-6Al-4V 合金（等軸組織）の恒温鍛造過程（700℃）の粒界頻度の変化と CDRX の模式図（文献 11）より改変引用）
Change in boundary densities under isothermal forging (at 700℃) of Ti-6Al-4V alloy with equiaxed starting microstructures and schematic illustration showing CDRX behavior (referred and modified from reference 11))

これより低角粒界および高角粒界ともに真ひずみ量に対して同等な勾配で粒界密度が増加している事が観察される。低角粒界の増加については蓄積転位が粒界を生成するサブグレイン形成を反映しており、高角粒界の密度も同様な勾配で増加している事から、連続型でサブグレインが回転・高角化している事(CDRXの活性化)を明示している。Ti合金は鋼と比較して積層欠陥エネルギーが本質的に高く、核形成・成長型の不連続型の再結晶挙動(DDRX)を示さずにDRVやCDRXがより優勢的に発現する。Ti合金の熱間加工過程における組織変化機構は多様であり、加工条件や合金種のみならず出発組織の影響も強く受ける事が理解できる。

では、この多様な組織変化について如何に精緻に予測するのか、以下ではマクロ-メゾスケールでの予測モデルについて紹介する。金属組織の予測方法はナノ・マイクロ領域からメゾスケール、部品レベルのマクロな領域まで幅広く展開され、スケールに依存して様々な予測モデルが報告されている¹²⁾。微視領域の予測では、例えばモンテカルロ(MC)法、セルオートマトン(CA)法やフェーズフィールド(PF)法があり、これらのモデルでは拡散方程式や全自由エネルギーの発展方程式から組織を導くもので、物理立脚で現象を予測するために、金属の加工-熱処理過程の組織変化を精緻に表現できる利点がある。一方で部品製造などマクロな領域にこれらの組織予測を展開した場合、計算時間の観点からも汎用化には未だ課題も多い。マクロ領域での組織・材質予測モデルでは代表的に物理冶金(PM)モデルや内部状態変数(ISV)モデルがある¹³⁾。ここでPMモデルでは経験的要素が強く、物理現象を表した構成式に対し実験結果から多くの材料定数を最適化・導出して数理モデルを構築する。そのため特定の範囲(予測条件下)では高精度な結果を反映できるが、予測条件範囲が限定的である問題がある。またISVモデルは組織変化および塑性流動特性について転位密度発展を軸に数理モデルを構築しており、PMモデルと比較してより物理立脚な予測結果を反映できるが、多くの構成式が連成しており多量の材料定数を導出する必要もある。このように、組織予測において構成モデルはスケールに依存して様々あり、それらの特徴は一長一短である。下記では、Ti-6Al-4V合金のタービンディスク形状への半密閉型閉塞鍛造加工におけるPMモデルおよびISVモデルを適用した組織予測について報告する。ここでは、紹介用として簡易的なPMモデルおよびISVモデルを適用しており、簡単に概説する。これらの詳細については文献¹³⁾で詳細に解説しているので、そちらを参照されたい。また以下の構成式では多くの材料定数を含むが、それらも紙数の都合上、説明は割愛する。それらも文献¹³⁾などを参照されたい。

加工過程における転位密度発展(ρ)は(1)式で示されたKocks-Meckingの関係式¹⁴⁾から予測した。ここでは簡易的

に転位硬化の項($k_1\sqrt{\rho}$)と回復の項($k_2\rho$)より示され、再結晶の影響は回復の項に組込む形であり、考慮はしていない。 k_1 および k_2 は反応速度項である。

この k_2 はひずみ速度と温度を変数としたアレニウスの式(2)で示される。

$$\frac{d\rho}{d\varepsilon} = k_1\sqrt{\rho} - k_2\rho \quad (1)$$

$$k_2 = k_0\dot{\varepsilon}^{m_2-1} \exp\left(-\frac{Q_{CL}}{RT}\right) \quad (2)$$

また動的再結晶化率 X_{DRX} はJohnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov(JMAK)式の(3)式で示される。本式は不連続型の核生成・成長を伴う再結晶過程で表現されるが、連続型の再結晶でも適用できる報告もあり、ここでは簡易的にJMAK式を採用する。ここで、 β_d は反応速度項で、 k_d はAvrami指数である。また ε_{C2} は再結晶が開始するひずみ量に相当する。また、これらの構成式については有限要素解析(FEM)に組み込み、加工過程における非定常な条件変化(温度・ひずみ速度)に対応させるため、再結晶化率では(4)式、(5)式のように全微分でFEMで逐次に加算する方式で計算している。

$$X_{DRX} = 1 - \exp\left[-\beta_d \times \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_{C2}}{\varepsilon_{0.5}}\right)^{k_d}\right] \quad (3)$$

$$d(X_{DRX})^n = \frac{\partial X_{DRX}}{\partial \varepsilon} d\varepsilon + \frac{\partial X_{DRX}}{\partial \varepsilon_{0.5}} d\varepsilon_{0.5} + \frac{\partial X_{DRX}}{\partial \varepsilon_{C2}} d\varepsilon_{C2} + \frac{\partial X_{DRX}}{\partial \beta_d} d\beta_d \quad (4)$$

$$X_{DRX}^{n+1} = X_{DRX}^n + dX_{DRX}^n \quad (5)$$

図4はこれらの構成式を汎用のFEMコード(DEFORM-3D, v12)にサブルーチンで導入し、FEM計算した結果である。ここではTi-6Al-4V合金(等軸組織)の(a)の円柱試験片を850°Cで恒温鍛造(ひずみ速度:0.05s⁻¹,加工量:72mm)(タービンディスク形状)した(b)相当ひずみ量,(c)転位密度,また(d)動的再結晶化率を示している。これよりいずれも不均質な分布形態を呈すものの、転位密度および再結晶化率の分布挙動は相当ひずみ分布とおおよそ相関する事が理解できる。一方でより詳細には、再結晶化率においてより不均質な分布挙動を呈す。これは加工過程の非定常な加工条件(温度・加工速度)の変化にて、温度および加工速度の影響を受けたためと推察される。この不均質な分布形態は、加工品の材質(機械的特性)にも強く影響を及ぼす。例えば、単純な等軸組織においては古典的な強化則(Hall-Petch式, Bailey-Hirsch式, 複合則)と併せた予測でもある程度は実験結果と良い相関性が得られている¹⁰⁾。現在では、より発展的にCDRXの現象を組込んだ転位密度発展を軸とし、Ti合金に適した再結晶・粒成長モデルを構築している¹⁵⁾。

近年の様々な物理現象の予測アプローチにおいて、データ科学を基盤とした機械学習・深層学習・強化学習を駆使した予測技術の進展が目覚ましい。材料科学の分野でもマテリアルズ・インフォマティクスの概念の下、データ科学を駆使した材料開発が強く注目されている¹⁶⁾。ここでは、

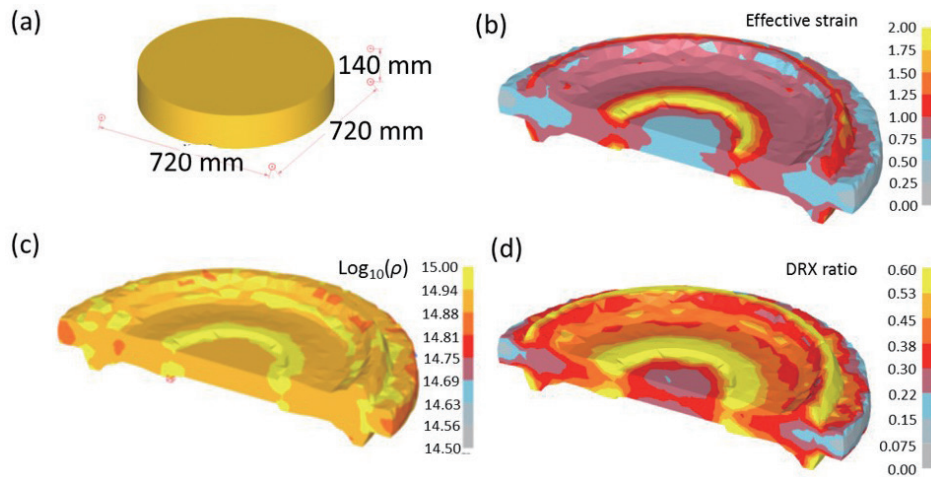


図4 タービンディスク形状への鍛造加工 FEM 分布 (850°C-0.05s⁻¹, 50%加工)

(a) 初期形状, (b) 相当ひずみ, (c) 転位密度, (d) 動的再結晶化率

FEM distribution for turbine-disk-forging (in process condition of 850°C-0.05 s⁻¹ and height reduction of 50%)
 (a) Initial shape and dimension, (b) Effective strain, (c) Dislocation density, (d) Fraction of dynamic recrystallization

先述した組織予測に対して機械学習を援用して計算解析を実施した。本研究では様々な機械学習のアルゴリズムの中でニューラルネットワーク (NN) を採用している。機械学習については多くの解説があり、例えば本研究では Python-Scikit-learn より多様なアルゴリズムから検討しており、文献¹⁷⁾を参照している。NN は図 5 (a) のように入力層、中間層、出力層の各々にユニット (もしくはニューロン) と呼ばれる非線形演算子を配置し、ユニット間で重み係数 (w_{ij}) を最適化して、複雑に連関する現象を表現・予測する手法である。最適化された数値の意味はブラックボックスで、物理的意味を考察する事は困難ではあるものの、連関性 (重要度解析) を考察する事は可能で物理現象における主要因子の関係性についてヒントを与えてくれる。例えば本研究では、加工条件である温度、ひずみ速度、ひずみ量を入力因子として、また加工後の組織変化 (動的再結晶、転位密度、粒成長、動的球状化等) を出力因子として NN より教師あり学習 (回帰) を実施した。その結果、これらの加工条件と組織因子には良い相関性が得られた。NN のアルゴリズムと得られた重み因子を FEM のサブルーチンに導入し、動的再結晶化率を予測した結果が図 5 (b) である。図 4 (d) の計算結果と比較すると、同様な分布挙動を呈すものの、NN の結果の方がより均一な分布形態を呈している事が分かる。NN の結果の方が実験結果とより良い相関性が得られる事が明らかとなっており¹⁸⁾、これはより物理立脚な PM モデルや ISV モデルでは非定常な加工条件 (加工過程における動的な温度変化やひずみ速度の変化) に対して計算ステップ毎で誤差が集積され、大変形では結果として実験結果とのギャップが大きくなるためである。より精緻な PM モデルや ISV モデルを構築しようとする場合、結果として多量の材料定数項を考慮する必要があり、近似的な要素が強くなる危険性もある。そのため、PM モデルや ISV モデルの物理的意味合いを堅持しつつも、複雑に関与する他現

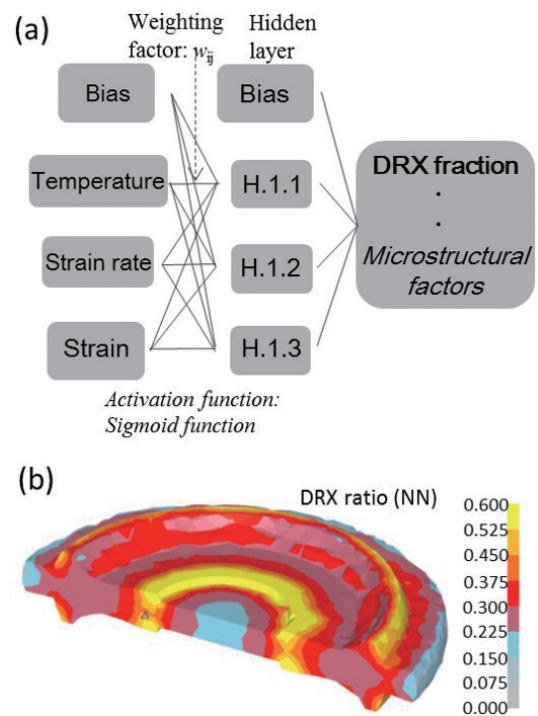


図5 (a) ニューラルネットワーク (NN) アーキテクチャー、
 (b) NN を採用した動的再結晶化率の FEM 分布
 (a) Architecture of neural network (NN) in present study and (b) FEM distribution of fraction of DRX estimated from NN algorithm

象や非定常状態に対応するために、今後は機械学習を最適に援用した精緻な予測と逆解析的な物理現象の理解の深化を強く進展させる必要がある。この Ti 合金における熱間加工と組織形成については、例えば文献¹⁸⁾ (Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo 合金) では NN のみならずクラスタリングも併せた機械学習により加工条件 (温度、ひずみ速度) に依存して動的復旧過程の機構が異なり (3つの領域に分けられ)、 α 相の動的球状化が活性化される加工条件では特にひずみ量が最も強い影響因子として作用する事を定量的に見出してい

る。このように今後のTi合金の“もの造り”においては経験則を軸とする現象論的理解とともに、デジタルトランスフォーメーション(DX)を採り入れた指向での研究開発が重要で、新しい発見に繋がる可能性も秘めている。

3.1.2 (革新性) 準安定相を活用したTi合金の組織制御と室温変形・加工特性

先述したように、現在、構造用金属材料において機械的特性を飛躍的に高度化する設計コンセプトの限界が顕在化しつつあり、Ti合金においてもこれをブレイクスルーする革新的・ゲームチェンジングな設計指針の創出が世界的に望まれている。例えば準安定相(マルテンサイト(α' , α''), ω)を基軸とした設計、更には不純物元素(O, Nなど)を活用した設計指針が挙げられる。これらについては、先述したように準安定型 β の組成で形状記憶・超弾性および低弾性率設計の機能性の観点で、日本発で多くの基礎原理が解明・発信されており、日本のチタン研究の強みである。今後はこれらの概念を構造用に展開した方向性も期待される。下記では、この可能性を紹介するため、Ti合金における α' マルテンサイトを構造材料へ適用する可能性として著者の研究成果を報告する。ここでは代表的なTi合金であるTi-6Al-4V合金の α' マルテンサイトの性質について言及する。

図6(a1)(a2)はTi-6Al-4V合金供試材において(a1)1100°Cおよび(a2)950°Cで溶体化処理後に氷水中に焼入れ処理をした組織を示している。今後、それぞれの試料を1100STQ材および950STQ材と呼称する。Ti-6Al-4V合金の β トランザス($T\beta$)は995°C付近であり、1100STQ材ではアシキュラー状の α' マルテンサイトの単一な組織を呈し、一方で $T\beta$ 以下の950STQ材では等軸な黒色の α 相が生成し、その周辺の残留 β から焼入れてアシキュラー状の α' マルテンサイトが生成した($\alpha+\alpha'$)duplex組織を呈している。

図6(b)はSTQ材の室温での引張特性(応力-ひずみ曲線)と同様な溶体化処理を施したのちに炉冷した試料(ST-FC)(平衡($\alpha+\beta$)組織)の応力-塑性ひずみ曲線を示している。1100ST-FC材はラメラ形態を、950ST-FCは($\alpha+\beta$)bimodal形態を呈す。ここでは等軸形態を呈す供試材の結果も併せて示している。これより α' マルテンサイト単一の組織を呈す1100STQ材ではこれまでに認識されている通り、高強度ではあるものの降伏直後に脆性的に破断する挙動を呈す事が分かる。一方で、950STQ材では良好な高強度と良好な室温延性を呈す事が観察できる。この結果は適切なduplex組織形成により α' マルテンサイトを含む組織においても良好な室温延性・塑性挙動を呈す事を示唆している。これについては、冷間圧延性においても($\alpha+\alpha'$)duplex組織にて優れた限界圧延率を示す事を見出している¹⁹⁾。 α 相の主要な変形機構を概説すると、転位すべりでは(01 $\bar{1}0$)[$\bar{2}110$]すべり(柱面<a>すべり)が活発に活動し、それ以外に{0001}<11 $\bar{2}0$ >(底面<a>すべり)、{10 $\bar{1}1$ >< $\bar{1}123$ >や{11 $\bar{2}2$ >< $\bar{1}123$ >のすべり系(錘面<c+a>すべり)がマイナーモードとして活動する事が知られている。もう一方で主要な変形機構として変形双晶があり、{1 $\bar{1}02$ }および{ $\bar{1}2\bar{1}2$ }の双晶系が主に活動する²⁰⁾。一方で変形双晶は純Tiや低合金なニア α 型合金で頻繁に活動するものの、Al添加された合金では殆ど観察されず、Ti-6Al-4V合金での平衡 α 相でも変形双晶は活動しない。そのため、如何に高強度を維持しつつ、塑性過程で双晶を活動させるかが、開発指針として要求される。ではなぜに、図6(b)で示されたように1100STQ(α' マルテンサイト組織)で脆性的で、一方で950STQ(($\alpha+\alpha'$)duplex組織)で延性的な挙動を呈したのであろうか。形態の影響も考えられるが、それ以上に結晶塑性機構の差異が影響するように考えられる。変形組織の解析では、1100STQ材および950STQ材ともに底面<a>転位および{10 $\bar{1}1$ }

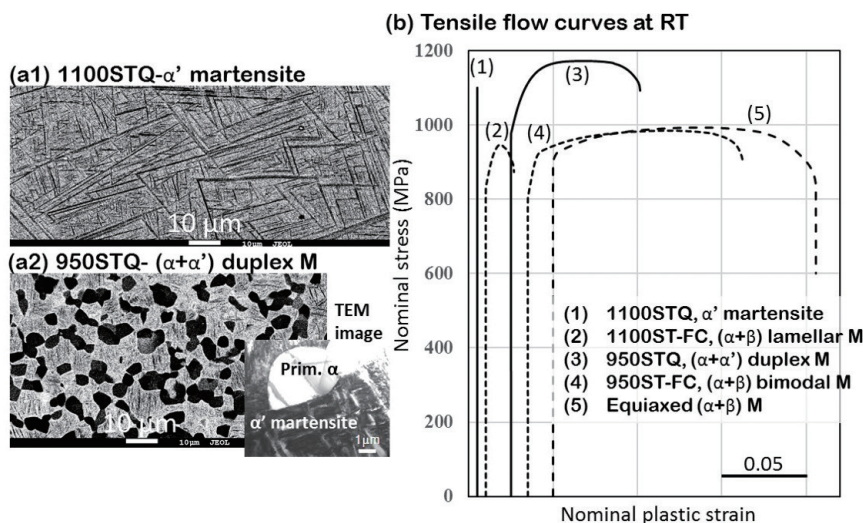


図6 Ti-6Al-4V合金の焼入れ組織(a1)1100STQ、(a2)950STQおよび(b)熱処理材の応力-塑性ひずみ曲線(室温) Quenching microstructures of Ti-6Al-4V alloy of (a1) 1100STQ and (a2) 950STQ specimens, and (b) stress- plastic strain curves (at RT) of heat treated Ti-6Al-4V alloys

双晶が多く観察され、 $\{10\bar{1}1\}$ 双晶は焼入れ後にも生成されており判別が困難であるが特に 950STQ 材の変形後で双晶の面積率が拡大しており、変形で $\{10\bar{1}1\}$ 双晶が主に活動する事を見出している^{19,21)}。これについては Manero からも同様な点を指摘しており²²⁾、 α' マルテンサイトを呈す Ti-6Al-4V 合金の塑性機構では、底面 $\langle a \rangle$ すべりが活動し易く、特に $\{10\bar{1}1\}$ 双晶の活動が活性化する事が示された。この $\{10\bar{1}1\}$ 双晶の活動は従来の平衡 α 相で頻繁に活動する $\{11\bar{2}1\}$ 双晶と比較して臨界分解せん断応力 (CRSS) が高く、活動しにくい双晶モードとして認識されている。 $\{10\bar{1}1\}$ 双晶は α' マルテンサイト変態でひずみ緩和のため格子不変変形で生成する双晶であり、また高温での (011) 上での β のフォノンのソフト化と格子対応して生成する双晶に対応する。そのため、 α' マルテンサイトの準安定状態においては、 $\{10\bar{1}1\}$ 双晶の易動性が高い事を支持している。このように α' マルテンサイト自体、同様な HCP 構造を呈す平衡 α に比べても高延性を呈すように思われる。では、なぜ 1100STQ (α' マルテンサイト) は脆性的な挙動を呈したのであろうか (図 6 (b))。

図 7 は (a1) (a2) 1100STQ 材および (b) 950STQ 材の格子不変変形において自己調整で生成した α' バリエント内部における $\{10\bar{1}1\}$ 双晶界面に着目した高分解能電子顕微鏡 (HREM) 像を示している。これより、1100STQ 材では双晶界面において積層欠陥もしくは β 相が微細に生成し、一方で 950STQ 材ではクリアな双晶界面が観察される。これは、“焼入れ性”の観点から 1100STQ では冷却過程後期で拡散変態が競合し、 $\{10\bar{1}1\}$ 双晶界面で拡散 β 相もしくはその前駆段階としての積層欠陥が生成されたと推察される。一方で、950STQ では ($\alpha+\beta$) 2 相域での熱処理時に β 相で V が enrich して“焼入れ性”が増加し、焼入れ過程にて双晶界面で微細な拡散 β 相が生成せずクリアな界面を呈したと推察される。これが塑性機構に強く影響し、1100STQ では双晶界面の積層欠陥や拡散 β 相が突発的な破壊の起点となり脆性的な挙動を呈し、一方で 950STQ では $\{10\bar{1}1\}$ 双晶界面の易動性が阻害されず、変形双晶 (TWIP) が活発に活動し高延性を呈したと考えられる。この現象については Ti-6Al-4V 合金のみならず、他の Ti 合金でも観察されている。図 8 は Ti-Al-V 系において 1000°C 以上の温度で溶体化焼入れ処理をした合金の構成相および室温での限界圧延率 (板面上にクラックが発生する限界の圧延率) を 3 元状態図上にまとめている²¹⁾。Ti-6Al-4V 合金と同様にニア α 側で Al 量の多い組成では、 α' マルテンサイト単一の組織では脆性的で限界圧延率は極めて低い。一方で低 Al 量側もしくは高 V 量の組成では、“焼入れ性”が高く、 α' マルテンサイトの HCP 単相の状態にも関わらず優れた冷間圧延性を示す事が理解できる。これら室温加工性に優れた合金系では、 α' マルテンサイトの変形組織においても、Ti-6Al-4V 合金同様に多量の底面 $\langle a \rangle$ 転位および $\{10\bar{1}1\}$ 双晶のト

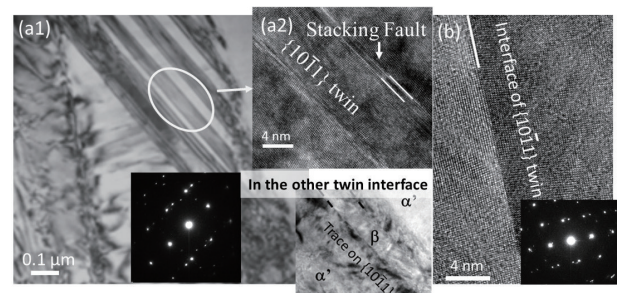


図 7 高分解能電子顕微鏡像 (a1) (a2) 1100STQ, (b) 950STQ (ここでは $\{10\bar{1}1\}$ 双晶近傍に着眼して撮影) (文献 19) より改変引用)

High resolution TEM images of (a1)(a2) 1100STQ and (b) 950STQ specimens (herein, images were taken in vicinity of $\{10\bar{1}1\}$ twin) (referred and modified from reference 19))

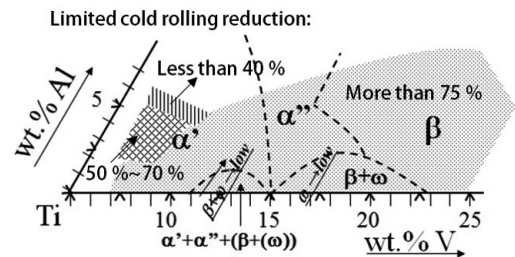


図 8 Ti-Al-V 系合金の焼入れ試料 (1000°C 以上からの溶体化焼入れ処理) と構成相と限界冷間圧延率 (文献 21) より改変引用)

Phase constituent and limited cold rolling reduction of quenched Ti-Al-V alloys (solution treated and quenched from above 1000°C) (referred and modified from reference 21))

レースが多く観察され、これらの活動が高い冷間圧延性を示す主因となる。

これまで世界的に“ α' マルテンサイトは脆い”という認識の下、とりわけ実用的な研究開発は皆無の状況である。一方で α' マルテンサイトの適切な組織制御により協調的な高強度 - 高延性化が可能であり、新規な組織制御の可能性として強く期待できる。それ以外にも、先述したように α' マルテンサイト・ ω の準安定相を軸とした展開、更には不純物添加を活用したゲームチェンジングな指向も今後期待され、次のステージでは日本の強みを構造用 Ti 合金の分野で発揮し、日本発の設計コンセプトを開発・展開される事を切願している。

4. おわりに

「構造用チタン合金“メタラジー”：これまで・現在・これから」と少し偉そうなタイトルとさせて頂いてはいるものの、日本のチタン研究のこれまでを振り返りながら、現在、重要な局面にあり、“これから”について思いを述べさせて頂いた。今後はマテリアルズ・インフォマティクス / DX のアプローチを援用したプロセス・合金設計の“見直しの”な基盤研究の推進とそれを基軸とした真の“最適化”を実

現し、更には日本発の革新的な挑戦・設計指針も同時に創出する必要がある。とりわけ現況、世界のチタン研究は“3Dプリンタ”を中心に回っていると看しても過言ではない。2010年以降(世界, Elsevier)のTi研究に関わる論文をサーベイすると約3割近くが付加製造・3Dプリンタに関連したテーマであり(2018年以降に注目すると実際はそれ以上である)、2019年に開催された世界チタン国際会議(フランス, ナント)では、全88のセッションが設けられ、その中で13セッションにてAdditive manufacturing(3D-AM, 付加製造)が採り上げられ、今まさに世界的にも最も注目されている研究領域である。これは逆に世界的にも構造用Ti合金の力学特性を飛躍的に高度化するメタラジーに立脚した設計指針の限界が顕在化している証でもあり、“ピンチをチャンスに…”から、世界を先導するような日本発の革新的な組織制御の新コンセプトの創出が望まれる。ぜひともにリアルな産学連携を積極的に推進した研究開発が大きく進展される事を切願している。

参考文献

- 1) 日本鉄鋼協会基礎研究会 耐熱強靱チタン研究部会：日本で
のチタン研究開発はどこまで進んでいるか。日本鉄鋼協会,
1993, 308p
- 2) 新家光雄(監修)：チタンの基礎・加工と最新応用技術。シー
エムシー出版, 2009, p.1-7
- 3) 藤井秀樹：ふえらむ。15(11), 686(2010)
- 4) 新家光雄：まてりあ。52(5), 19(2013)
- 5) 金熙榮 ほか：金属。88(8), 665-671(2018)
- 6) (財)日本航空機開発協会：民間航空機に関する市場予測
2020-2039
- 7) 藤井秀樹 ほか：新日鉄住金技報。(396), 16-22(2013)
- 8) Kawabe, Y. et al.: ISIJ Int. 31(8), 785-791(1991)
- 9) Prasad, Y.V.R.K. et al.: Hot Working Guide: A Compendium of
Processing Maps. ASM International, Materials Park, OH, 1997,
638p
- 10) Matsumoto, H. et al.: J. Alloys. Comp. 708, 404(2017)
- 11) Matsumoto, H. et al.: Metall. Mater. Trans. A44(7), 3245(2013)
- 12) Chen, F. et al.: Manufacturing Rev. 1(6), 1-21(2014)
- 13) 松本洋明：軽金属。70(12), 562(2020)
- 14) Kocks, U.F. et al.: Prog. Mater. Sci. 48(3), 171(2003)
- 15) Matsumoto, H.: CAMP-ISIJ. 34(1), 259(2021)
- 16) Kagawa, Y. et al.: Mater. Trans. 60(2), 169(2019)
- 17) Raschka, S. et al.: Python Machine Learning: Machine Learning
and Deep Learning with Python, scikit-learn, and TensorFlow 2.
Third edition. Packt Publishing Ltd., 2019, 660p
- 18) Matsumoto, H.: ISIJ Int. 61(3), 1011(2021)
- 19) Matsumoto, H. et al.: Mater. Sci. Eng. A528(3), 1512(2011)
- 20) 花田修治：鉄と鋼。76(4), 13(1990)
- 21) Matsumoto, H. et al.: J. Alloy. Comp. 509(6), 2684(2011)
- 22) Manero, J.M. et al.: Acta Mater. 48, 3353(2000)



松本洋明 Hiroaki MATSUMOTO
香川大学 創造工学部
教授 博士(工学)
香川県高松市林町2217-20 〒761-0396