

耐熱チタン合金の開発史について

小柳 禎彦*

1. はじめに

チタンは1946年にクロール法による製造方法が確立され、ようやく実用金属材料として注目され始めた。チタンおよびチタン合金の特徴として、非磁性で鉄鋼材料の60%程度の密度、優れた耐食性、高い比強度、生体適合性に優れることなどが挙げられる。また、熱伝導率が非常に低く、熱膨張係数が実用構造用材料中では非常に小さいなど、他の金属材料にはない特徴を有しているため、航空宇宙用途や生体用途、プラントなど他の金属材料では代替することが難しい過酷な環境や、航空機の機体でCFRPの締結用ファスナーなどで使用されている。チタンおよびチタン合金の基本的な特性については、既にさまざまな報告書や参考書が多数あるのでそちらを参照頂きたい。さまざまな用途で使用されているチタン合金の中で、本報では、耐熱用途として使用される耐熱チタン合金に注目し、用途別にこれまでの開発史について述べる。

2. 耐熱チタン合金とは

チタン合金は、主に hcp 構造である α 相と bcc 構造の β 相とで構成され、それらの構成割合に応じて α 型、 $\alpha+\beta$ 型

および β 型合金とに大別される。

チタン合金の耐熱性を向上させる場合、 α 相は β 相より高温強度が高いため、 α 相の強化が基本となる。そのため、耐熱チタン合金は α 型や $\alpha+\beta$ 型が選択されている。特に $\alpha+\beta$ 型合金で β 相量が少ないものをニア α 型と分類しており、耐熱チタン合金の多くはこのニア α 型合金である。さらに、チタン合金は熱処理条件により、組織制御が可能である。図1に代表的な $\alpha+\beta$ 型チタン合金の組織形態を示す。 $\alpha+\beta$ 型チタン合金は、等軸 α 組織、針状組織および等軸 α 相と針状組織が混在した混合組織とに分類され、要求特性に応じて選定される。

一般に、室温付近で使用する場合は、強度-延性バランスに優れた等軸 α 組織が採用される。しかし、等軸 α 組織は高温強度が低いため、ほとんどの耐熱チタン合金は高温強度が高い針状組織あるいは混合組織としている。

ところで、耐熱チタン合金の用途としては、航空機用途や二輪・四輪車用途があげられる。航空機用途では、ジェットエンジンの回転部材であるファンブレードやコンプレッサー部材で多く使用されている。これは、耐熱チタン合金はニッケル基合金より600°C程度まで比強度が高いためであり、比較的低温の低い燃焼器より前方側で使用されている。なお、表1に示すように、航空機用途のチタン合金の大半はジェットエンジン産業が盛んな米国や英国で開発されている。一

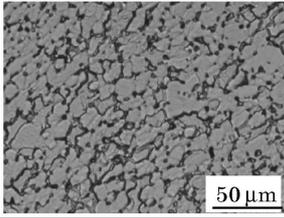
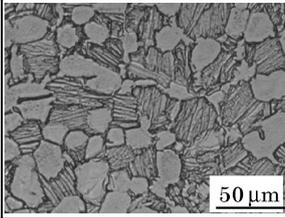
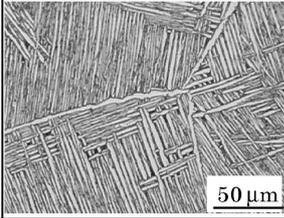
	等軸組織	混合組織	針状組織
ミクロ組織			
合金例	Ti-64, Ti-6242	Ti-6242S, IMI834, DAT54	IMI685, IMI829, Ti1100, Ti-6246, Ti-17

図1 $\alpha+\beta$ 型チタン合金の代表的なミクロ組織。

* 大同特殊鋼株式会社 技術開発研究所；主任研究員(〒457-8545 名古屋市中区大同町2-30)
History of Development of Heat Resistant Titanium Alloys; Yoshihiko Koyanagi (Corporate Research & Development Center, Daido Steel Co., Ltd., Nagoya)
Keywords: titanium alloy, heat resistance, aerospace, automobile, mechanical property, oxidation resistance
2018年11月21日受理[doi:10.2320/materia.58.188]

表1 代表的なチタン合金の成分組成(mass%).

Alloy	Develop	Type	α相安定化元素				β相安定化元素						
			Ti	Al	Sn	Zr	Mo	V	Cr	Fe	Nb	Si	Other
CP-Ti	—	α	Bal.	—	—	—	—	—	—	<0.3	—	—	—
Ti-Fe, O, N	Japan	α	Bal.	—	—	—	—	—	—	1	—	—	0.3O
Ti-1Cu	Japan	α	Bal.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1Cu
Ti-1.5Al	Japan	α	Bal.	1.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ti-6Al-4V	USA	α+β	Bal.	6	—	—	—	4	—	—	—	—	—
Ti-5/6Al-1Fe	Japan	α+β	Bal.	5~6	—	—	—	—	—	1	—	—	—
Ti-662	USA	α+β	Bal.	6	2	—	—	6	—	—	—	—	—
Ti-811	USA	α+β	Bal.	8	—	—	1	1	—	—	—	—	—
Ti-6246	USA	Near β	Bal.	6	2	4	6	—	—	—	—	—	—
Ti-17	USA	Near β	Bal.	5	2	2	4	—	4	—	—	—	—
Ti-6242	USA	α+β	Bal.	6	2	4	2	—	—	—	—	—	—
Ti-6242S	USA	α+β	Bal.	6	2	4	2	—	—	—	—	0.1	—
IMI685	UK	Near α	Bal.	5	—	5	0.5	—	—	—	—	0.3	—
IMI829	UK	Near α	Bal.	5.5	3.5	3	0.3	—	—	—	1	0.3	—
IMI834	UK	Near α	Bal.	5.8	4	3.5	0.7	—	—	—	0.7	0.3	0.06C
Ti1100	USA	Near α	Bal.	6.2	2.7	4	0.5	—	—	—	—	0.5	—
DAT54	Japan	Near α	Bal.	5.8	4	3.5	2.8	—	—	—	0.7	0.3	0.06C
Ti-13-11-3	USA	β	Bal.	3	—	—	—	13	11	—	—	—	—
Beta III	USA	β	Bal.	3	4	6	11.5	—	—	—	—	—	—
Ti-10-2-3	USA	Near β	Bal.	3	—	—	—	10	—	2	—	—	—
Ti-5553	Roussia	Near β	Bal.	5	—	—	5	5	3	—	—	—	—
Beta C	USA	β	Bal.	3	—	4	4	8	6	—	—	—	—
Ti-15-333	USA	β	Bal.	3	3	—	—	15	3	—	—	—	—
Beta21S	USA	β	Bal.	3	—	—	15	—	—	—	2.7	0.2	—
Ti-15Mo	UK	β	Bal.	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—
Ti-15-5	UK	β	Bal.	—	—	5	15	—	—	—	—	—	—
Ti-15-5-3	Japan	β	Bal.	3	—	5	15	—	—	—	—	—	—

方, 二輪・四輪車用途ではマフラー用部材として使用されており, 二輪・四輪車のマフラー用の耐熱チタン合金は, ほとんどが日本での開発材であり, 各国の産業構造がそのまま材料開発にも影響していることがわかる. 用途によって要求特性が異なるように, 航空機向けと自動車向けでは使用環境の違いに起因して開発の経緯も異なる. そこで, 用途別に耐熱チタン合金の開発の考え方を示す.

3. 耐熱チタン合金の開発史

(1) 航空機用途

現在, もっとも多く使用されているチタン合金は米国で1951年に開発された Ti-6Al-4V(Ti-64)である. Ti-64は非

常に優れた強度-延性バランスを有することから, 耐熱用途だけでなく, 生体用や構造用など非常に幅広く使用されており, 現在においても Ti-64はもっとも多く使用されているチタン合金である. 航空機用の耐熱チタン合金の開発は Ti-64から始まっており, 現在までに様々な耐熱チタン合金が開発されている. 表1および図2に耐熱チタン合金を含めた代表的なチタン合金の成分組成と開発の流れを示す. 耐熱チタン合金の開発はおおきく3つの流れに沿っている.

1つ目は, 純粋に耐熱性を追及した流れであり, α相とβ相の強化のため Ti-6Al-4Vに Sn と Zr を添加し, V を Mo で置き換えた Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo(Ti-6242)が1967年に開発された. その後, 耐熱性を向上させるため, Ti-6242に Si を添加した Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si(Ti-6242S)が1974

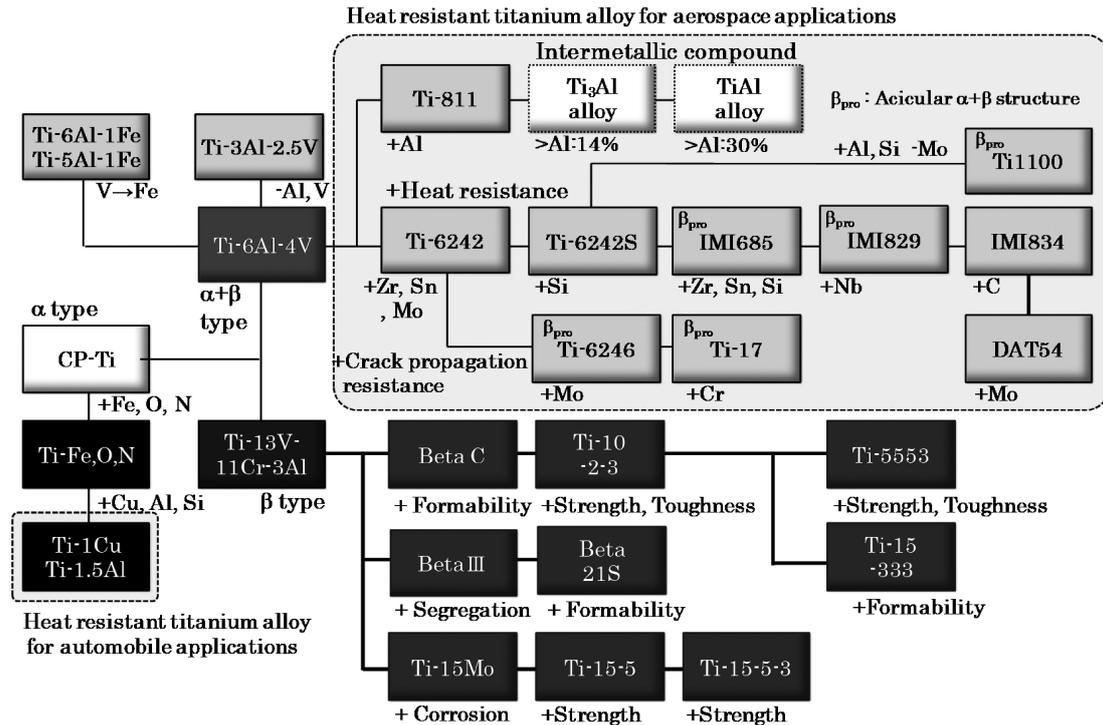


図2 チタン合金の開発の流れ。

年に開発され、大幅に耐熱性が向上した。

さらなる耐熱性の向上を目指し、各成分の最適化や Nb 添加で耐酸化性を高めた Ti-5.5Al-3.5Sn-3.0Zr-0.3Mo-1.0Nb-0.35Si (IMI829) が 1977 年に開発された。IMI829 は微細な針状組織とすることでクリープ特性を大きく向上させつつ、疲労強度の低下を抑制している。しかし、コンプレッサ一部材などの回転体ではクリープ特性に加えて低サイクル疲労特性も重要である。そのため、両特性のバランスを高めた Ti-5.8Al-4.0Sn-3.5Zr-0.7Mo-0.4Nb-0.4Si-0.06C (IMI834) が 1984 年に開発された。IMI834 は、C の添加により熱処理での組織安定性を改善し、等軸 α 相を 5~10% と制御した混合組織とすることで、優れたクリープ特性と低サイクル疲労特性を達成している。現在、実用化レベルでは IMI834 が耐用温度では最高クラス (590°C) である。表 2 に航空機用代表的な耐熱チタン合金の開発年度と開発国および開発指針を示すが、航空機用の耐熱チタン合金の多くは 1960~1980 年代に開発されており、開発国は米国および英国が大多数を占めている。なお、本文中では開発史のため、開発当時によく知られていた合金名称を使用している。なお、IMI は英国の IMI plc (当時は Imperial Metals Industries) のブランドであり、現在、IMI 社のチタン部門は Titanium Metals Corporation (TIMET) に買収されたため TIMETAL のブランドが適用されている。

2 つ目は、耐熱性を向上させつつ、亀裂進展特性や破壊靱性などの向上を目指した流れであり、こちらも Ti-64 がベースとなっている。亀裂進展特性や破壊靱性は針状組織が最も優れているため、この系統の合金では β 相の強化も重要と

なる。Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo (Ti-6246) は 1966 年に開発された耐熱チタン合金であり、Ti-6242 より Mo 量が高いため、耐熱性は劣るが β 相が強化された成分である。Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo の耐熱性は 350°C 程度と耐熱チタン合金の中では高くないが、針状組織のため亀裂進展特性に優れ、コンプレッサディスクで使用されている。さらに、より高強度で高靱性の耐熱チタン合金として Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr (Ti-17) が 1984 年に開発されている。高強度で高靱性の耐熱チタン合金の特徴は、α 相だけでなく β 相も積極的に強化している点であり、強力な β 安定化元素である Mo や Cr が多く添加されている。しかし、Mo や Cr は偏析しやすい元素のため、偏析しない溶解技術の向上も行われた。

3 つ目は、Al 量の増加により形成される Ti との金属間化合物 (Ti₃Al や TiAl) の高い耐熱性に注目し、靱性は劣るもののニッケル基合金に匹敵する耐熱性を目指した流れである。高 Al 含のチタン合金については本報では詳細は割愛するが、ニッケル基合金の代替として、航空機用ジェットエンジンの低圧タービンブレード⁽¹⁾⁻⁽³⁾や自動車用ターボチャージャーのタービンホイール⁽⁴⁾⁽⁵⁾として使用されている。

チタン合金において耐熱性を向上させるには、高温強度の低い β 相を極力低減し、α 相を強化することが望ましい。しかし、チタン合金では α 相の強化のために α 相安定化元素を増加していくと、Ti₃Al という金属間化合物が析出して脆化するため、添加量には制限がある。α 相および β 相の安定化度を表す指標として、Al 当量と Mo 当量を用いられる。Al 当量および Mo 当量について本報では次の式 (1)⁽⁶⁾および式 (2)⁽⁷⁾を用いて算出した。

表2 耐熱チタン合金の耐熱性向上.

開発年	開発国	合金名称	耐用温度 (°C)	成分組成 (mass%)	技術的な特徴
1954	USA	Ti-64	300	Ti-6Al-4V	<ul style="list-style-type: none"> 成分: Al 添加で α 相強化, V 添加で延性改善 組織: 等軸組織から針状組織まで制御可能
1967	USA	Ti-6242	450	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	<ul style="list-style-type: none"> 成分: Sn, Zr 添加で α 相強化 Mo 添加で短時間強度を向上 組織: Ti-64同様に組織制御が可能
1969	UK	IMI685	520	Ti-5Al-5Zr-0.5Mo-0.3Si	<ul style="list-style-type: none"> 成分: Zr 添加で α 相強化, Si 添加でクリープ強度向上, 低 Mo 化で β 相量低下 組織: 針状組織でクリープ特性改善
1974	USA	Ti-6242S	520	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si	<ul style="list-style-type: none"> 成分: Si 添加でクリープ強度向上 組織: 混合組織でクリープ強度と疲労強度を両立
1977	UK	IMI829	580	Ti-5.5Al-3.5Sn-3.0Zr-0.3Mo-1.0Nb-0.3Si	<ul style="list-style-type: none"> 成分: Nb 添加で耐酸化特性向上 組織: 微細針状組織によりクリープ強度と疲労強度を両立
1984	UK	IMI834	590	Ti-5.8Al-4.0Sn-3.5Zr-0.7Mo-0.7Nb-0.3Si-0.06C	<ul style="list-style-type: none"> 成分: C 添加: 混合組織の制御 組織: 最適な混合組織によりクリープ強度と疲労強度を両立
↓ 金属間化合物 (Ti ₃ Al, TiAl) の活用					
1990	USA	Ti ₃ Al alloy (Super α_2)	~650	Ti-14Al-19Nb-3.2V-2.0Mo	<ul style="list-style-type: none"> Ti₃Al と B2 相の金属間化合物 熱間加工が可能
1990~	USA Germany Japan	TiAl alloy (4822, TNM)	700~	Ti-34Al-4.8Nb-2.7Cr Ti-29Al-8Nb-2Mo-0.1B	<ul style="list-style-type: none"> Ti₃Al と TiAl の金属間化合物 Ni 基合金に匹敵する耐熱性

$$Al_{eq} = Al + \frac{1}{3} Sn + \frac{1}{6} Zr + 10(O + N) \quad (1)$$

$$Mo_{eq} = Mo + 0.67V + 0.44W + 0.28Nb + 0.22Ta + 2.9Fe - 1.6Cr - 1.0Al \quad (2)$$

図3に耐熱チタン合金も含めたチタン合金のAl当量とMo当量の位置付けを示す。ここでは不純物元素であるOやNの影響は除外しているが、通常のチタン合金はO+N: 0.1%~0.15%程度である。耐熱チタン合金は、Al当量が高くMo当量が低い位置に位置付けられる。ここで、耐熱チタン合金ではAl当量が9.0を超えるとTi₃Al析出による脆化が危惧されるため、O+Nの影響も鑑み、 α 相の強化という点では、現在の耐熱チタン合金はほぼ限界まで強化されているといえる。

航空機用途で耐熱材料として多く使用されているニッケル基合金は、タービンプレードとしての耐用温度が1940年代には700°C台だったが、成分組成の最適化や製造方法(精密铸造→方向凝固→単結晶)の改良、表面処理技術の開発などにより、現在では、材料として1000°Cを超える耐用温度を備えており、種々技術の組み合わせにより燃焼器の燃焼温度が1500°C以上の環境でも使用されている。チタン合金においては、Ti-64の耐熱温度が300°C程度と考えられており、徐々に耐用温度は上昇しているものの、航空機用途では耐熱チタン合金の最高耐熱温度は590°Cとされている。

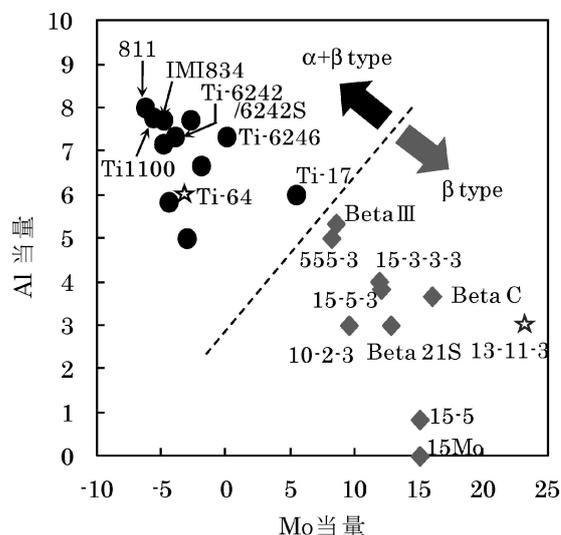


図3 チタン合金のAl当量およびMo当量.

これは、①ニッケル基合金のような有効な析出物がなく α 相の強化だけでは限界がある、②600°C以上では比強度でニッケル基合金より劣る、③ α ケースや表層酸化により表面が脆化、④Ti₃Alの析出による脆化などが要因と考えられる。いずれもチタン合金にとっては、非常に克服が困難な問題であり、長らくIMI834を超える耐熱チタン合金は開発さ

