

(解説)

当社がこの20年間に開発した独自のチタン合金

Kobe Steel's Original Titanium Alloys Developed in the Past 20 Years



大山英人*¹ (博士(工学))
Dr. Hideto OYAMA

In the past 20 years, Kobe Steel has developed and commercialized various titanium alloys. AKOT is a corrosion-resistant alloy, in which Cr has the important role of enriching Pd and Ru on the corroded surface. Ti-1.2ASN is a heat-resistant alloy that can be used at temperatures up to 800 °C, in which oxidation resistance has been improved by the addition of Al and Si, and grain growth is inhibited by silicide. Ti-9 is a quasi Ti-6Al-4V alloy that is as coilable as CP-Ti, its Al content has been suppressed to 4.5% to enhance cold rollability, and Si has been added to ensure the ductility of welds. KS EL-F is a quasi Ti-6Al-4V and is as hot-forgeable as CP-Ti, in which C is exploited to achieve high strength at temperatures up to approximately 500°C and to reduce flow stress during hot-forging.

まえがき=チタンは「軽くて強く錆(さ)びない」金属として広く知られるようになったが、過酷な腐食環境では錆びる(隙間腐食)場合がある。さらに、もともと酸化チタンを還元して金属チタンを得ているため、大気中で高温に曝(さら)されると容易に酸化して脆化するなど、単純な工業用純チタンでは耐えられない使用環境がある。また、チタン合金の代表は航空機部品で多用されるTi-6Al-4V合金であるが、熱間加工性と冷間加工性に劣り、生産性が良いとはいえない。

これらの問題をできるだけコストアップを避けて克服し、より広い環境でチタン材料を利用していただきたいとの思いから、当社はこの20年間に様々なチタン材料を独自に開発してきている。本稿では、これらのチタン材料を概説する。

1. 耐隙間腐食性合金：AKOT

高温高濃度塩化物環境のような過酷な環境では隙間腐食を起こしやすい。この隙間腐食に対してはTi-0.15Pd¹⁾などが開発されたが白金族元素は極めて高価であるため、多くの研究者が白金族元素をできるだけ減らす開発を行った^{2)~4)}。その中で当社は、Ti-0.4Ni-0.015Pd-0.025Ru-0.14Cr⁵⁾(AKOT)を開発した。図1および図2に、Ti-0.41Ni-0.01Pd-0.02Ru合金およびTi-0.41Ni-0.01Pd-0.02Ru-0.14Cr合金を沸騰10mass%濃度塩酸水溶液中に0s(as polished), 300s, および2,400s浸漬した時の二次イオン質量分析(Secondary Ion-microprobe Mass Spectrometer: SIMS)による深さ方向の添加元素濃度プロファイルを示した。いずれの合金も白金族元素であるPdとRuの表面濃化が起こるが、Cr添加により表面濃化が加速される傾向がある。これらの知見を踏まえ、Ni, Pd, Ru添加量の最適化を図り、AKOTに到達した。

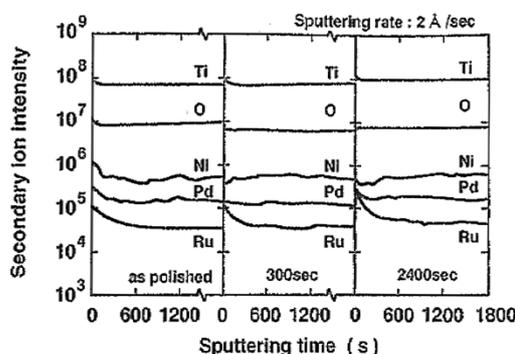


図1 Ti-0.41Ni-0.01Pd-0.02Ru合金を沸騰10mass%濃度塩酸水溶液中に浸漬した後のSIMS深さ方向の添加元素濃度プロファイル
Fig. 1 SIMS depth profiles of Ti-0.41Ni-0.01Pd-0.02Ru alloy, immersed in boiling 10mass% hydrochloric acid solution

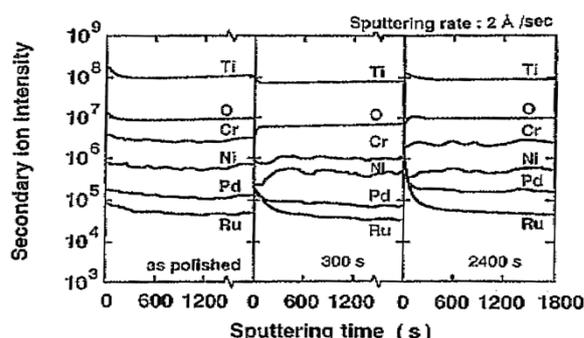


図2 Ti-0.41Ni-0.01Pd-0.02Ru-0.14Cr合金を沸騰10mass%濃度塩酸水溶液中に浸漬した後のSIMS深さ方向の添加元素濃度プロファイル
Fig. 2 SIMS depth profiles of additive elements in Ti-0.41Ni-0.01Pd-0.02Ru-0.14Cr alloy, immersed in boiling 10mass% hydrochloric acid solution

AKOTは、ソーダ電解での過酷な雰囲気などで用いられている。

*¹ 鉄鋼事業部門 チタン本部

2. マフラ用チタン合金：Ti-1.5Al, Ti-1.2ASN, Ti-0.9SA

90年代の初めから2輪車用マフラに純チタンが使われ始めた。その中で当社は、使用領域を広めるべく、より高温に耐えられるマフラ用合金の開発に世界に先駆けて着手し、2000年にTi-1.5Al⁶⁾を上市した。また、2輪車用マフラは外気によって冷まされやすいのに対して4輪車用は冷まされにくいことから、さらに高温に耐えられるマフラ用合金の開発を行った。高温に耐えるマフラ材の最大の課題は、高温での酸化と結晶粒の粗大化による脆化をいかに抑制するかである。また、他元素を多量に添加すると適用に不可欠な成形性を損なうことになるため、いかに少ない他元素の添加にて前記の課題を解決するかにあった。

ここで当社は、後述するようにTi-1.5Alの酸化が純チタンより抑制されること、また、Siはシリサイドを形成して粒成長を抑制することから、微量のAlとSiの添加をベースに検討を進め、マフラ材として800℃までの使用に耐えるTi-1.2ASN⁷⁾を開発し、2010年にトヨタ自動車のスーパーカーLEXUS LFAに採用された。さらに、スーパーカーのみならず、より幅広い車種での採用を目指し、Ti-1.2ASNで用いた高価なNbを用いず、かつ、成形性をより高めるために、シリサイドの消失温度を下げた連続焼鈍・酸洗ラインでの焼鈍中にコントロールが可能となるように添加元素量を調整してTi-0.9SA⁸⁾を開発した。

図3は、純チタン、Ti-1.5Al、およびTi-1.2ASNを800℃で200時間大気暴露した際のそれぞれの板厚減少および結晶粒径の変化を比較している。純チタンは酸化スケールの脱落による減肉が激しく、結晶粒の粗大化も顕著である。これに対してTi-1.5Alでは、酸化スケール形成および結晶粒成長ともに抑制されている。さらに、Ti-1.2ASNではほとんど減肉は起こらず、また、結晶粒の粗大化もシリサイドの存在により抑えられている。図4に上記の高温大気暴露後の酸化スケールの状態を純チタンとTi-1.2ASNで比較した。純チタンはポイドを

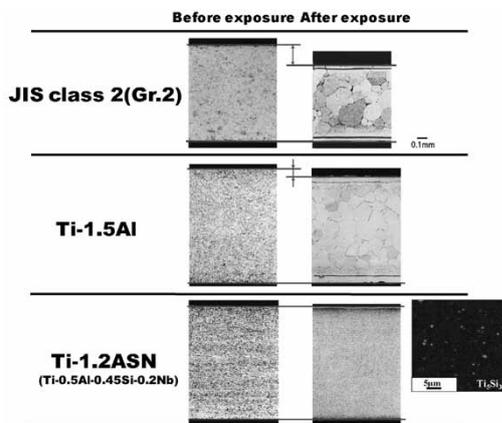


図3 純チタン、Ti-1.5Al、Ti-1.2ASNを800℃で200時間の大気暴露をした後の板厚変化と粒成長の挙動比較
Fig. 3 Comparisons of wall thinning and grain growth behavior between JIS class 2, Ti-1.5Al and Ti-1.2ASN materials after exposure at 800℃ for 200 hours in air

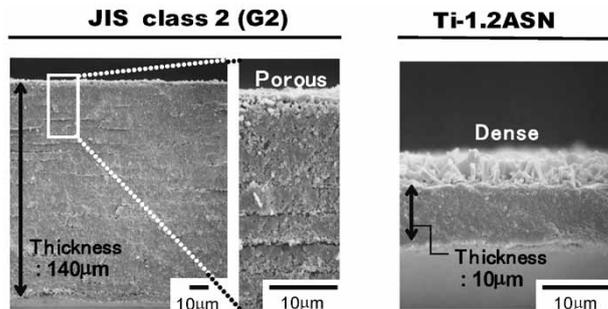


図4 純チタンとTi-1.2ASN酸化スケールの形態比較 (大気暴露800℃×200h)

Fig. 4 Comparison of oxidation scale between JIS class 2 CP-Ti and Ti-1.2ASN after exposure at 800℃ for 200 hours in air

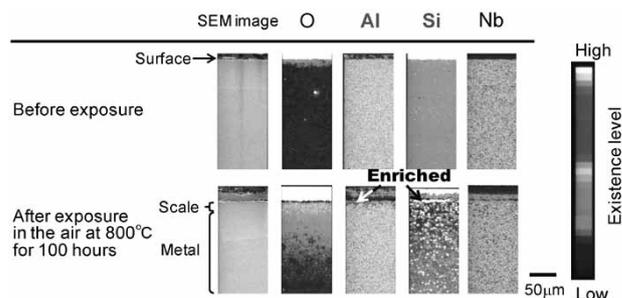


図5 Ti-1.2ASNを800℃で200時間の大気暴露後の酸化スケール下部(金属部)におけるEPMAによる添加元素の濃度分布状況

Fig. 5 EPMA mappings of Ti-1.2ASN after exposure at 800℃ for 200 hours in air

多く含んだ酸化スケールが厚く形成されているのに対し、Ti-1.2ASNに形成される酸化スケールは緻密で薄い。この理由は、図5に示した高温大気暴露後の酸化スケールの下部(金属部)の電子線マイクロアナライザ(Electron Probe Micro Analyzer: EPMA)による濃度分布から分るように、微量添加であるにもかかわらずAlとSiが表面に濃化することでTiの表面への拡散が阻止されることに起因していると考えている。

3. Ti-6Al-4V合金の弱点を補う合金：Ti-9, KS EL-F, Ti-531C

まえがきで述べたとおり、チタン合金の代表格はTi-6Al-4V合金であるが、熱間加工性や冷間加工性は良くない。このため例えば、薄板を製造する際にはバック圧延とよばれる、ある程度の板厚の素材を銅板で完全に囲んで保温しながら圧延する方法が採られる。この圧延手法は工程も煩雑で、最大のコストアップ要因の一つである。この問題を克服するべく当社は、純チタンのようにコイル圧延が可能なTi-6Al-4V相当の合金としてTi-9^{9), 10)}を開発した。また、熱間加工性が悪いと熱間鍛造で割れやすいため加熱回数を増やさなければならなくなることから当社は、純チタンのように熱間鍛造が可能なTi-6Al-4V相当の合金としてKS EL-F¹¹⁾を、さらにKS EL-Fの切削性を改善するべく成分を調整したTi-531C¹²⁾を開発している。

図6にTi-9によって製造したコイルの引張特性を示した。一方向圧延のため強度の異方性はあるが、高強度なT方向(圧延方向に対して垂直な方向)でも伸びは7~8%以上が得られる。Ti-9の組成はTi-4.5Al-2Mo-

1.6V-0.5Fe-0.3Si-0.03Cであり、冷延性を確保するべくAl量を4.5%まで抑えている。また、強度と溶接後の特性を考慮して他の元素量を最適化している。

図7にKS EL-F (Ti-4.5Al-4Cr-0.5Fe-0.2C) の常温から高温までの引張強度をTi-6Al-4V合金と比較した結果を示す。KS EL-Fは、高温強度を高めるAlを減らす一方で、強度低下分をCで補っている。Cは格子間元素であるため、比較的低温域では固溶強化に寄与する一方、熱間鍛造の高温域では固溶強化能が大幅に低下することに着目した。Cをβ相への固溶限近傍まで多量に添加するとともに、残りの添加元素はできるだけ安価なものを選択している。図7に見られるように、500℃くらいまではTi-6Al-4V合金と同等の強度であるが、700℃以上では強度低下が大きく、優れた熱間加工性が得られる。KS EL-Fを用いると、図8に示すような形状の部品でも一度の加熱で熱間鍛造が可能となる。

KS EL-Fは、製造履歴によるTiCが存在する可能性がある。このTiCは、疲労強度も含めて機械的特性を阻害しないことは確認しているが、図9に示すように、TiCが増加すると切削性が低下することが明らかとなった。そこで、表1に示すようにβ相中へのCの固溶限に及ぼすCrとFeの量の影響を試算し、Crの一部をFeで置換した2組成 (F-1, F-2) を選び、KS EL-FおよびTi-6Al-4V合金との比較で切削性を比較した。その結果、図10に示すようにF-1, F-2はKS EL-Fより切削性に優れる

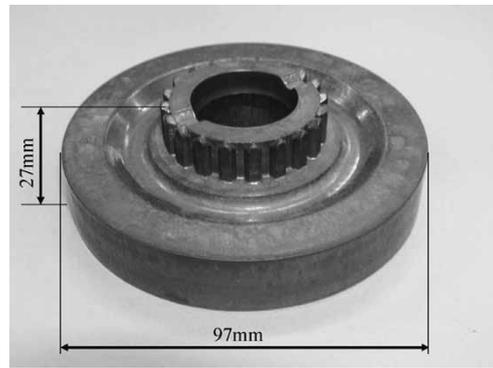


図8 φ45×66mmのKS EL-F円筒ビレットを鋼 (SCM415) 用の量産設備を用いて1度の加熱で鍛造したギア部品の例
Fig. 8 Gear part forged from 45mm diam. and 66mm length billet of KS EL-F in mass production line for steel (SCM415) in single heat process

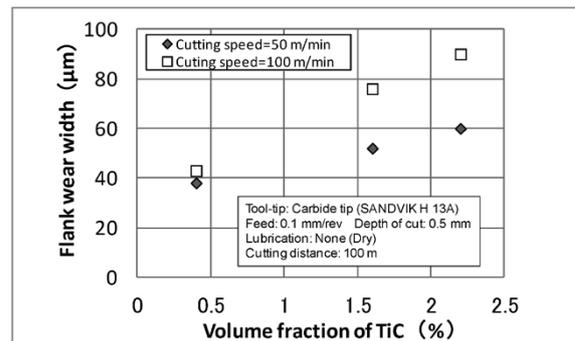


図9 切削チップの逃げ面磨耗量に及ぼすTiC量の影響
Fig. 9 Influence of TiC volume fraction on flank wear width of cutting tool tip

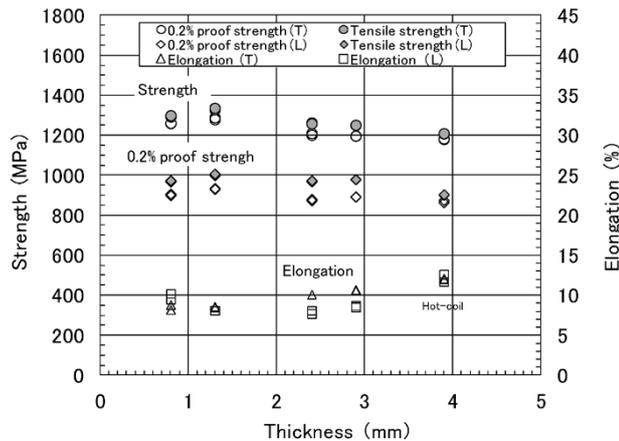


図6 Ti-9コイルの引張特性例
Fig. 6 Tensile properties of first strip of Ti-9

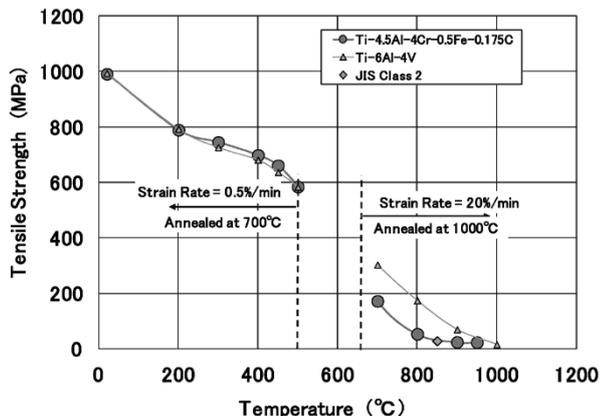


図7 KS EL-Fの引張強度の温度依存性
Fig. 7 Temperature dependence of tensile strength of KS EL-F

表1 検討した組成でのβ相へのCの固溶限計算結果比較
Table 1 Alloy compositions and their calculated solubility limits of C into β phase

Alloy	Al	Cr	Fe	C	Solubility limit of C
					(mass%)
KS EL-F	4.5	4	0.5	0.15	0.14
F-1	4.5	2.5	1.25	0.15	Not calculated
F-2	4.5	1	2	0.15	0.198

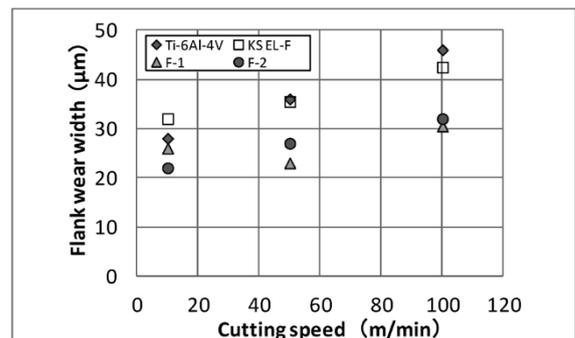


図10 F-1, F-2, KS EL-F, および Ti-6Al-4Vでの逃げ面磨耗量の比較
Fig. 10 Comparison of flank wear width of cutting tool tip among F-1, F-2, KS EL-F and Ti-6Al-4V

ことが明らかとなった。これらの結果に基づき、最終的にTi-4.5Al-2.5Cr-1.25Fe-0.1C (Ti-531C) に成分を決定した。

むすび=チタン材料の利用分野が広がり、顧客にも喜んでいただけることを目指して、この20年間に当社が独自

に開発してきたチタン材料のいくつかを、合金開発のコンセプトにも触れながら技術的なポイントを概説させていただいた。これまで培ってきたチタンの材料技術ポテンシャルをさらに高め、また、マルチマテリアル利用技術などへの視野も広げることによって、今後も顧客のニーズに的確に応えられるチタン材料の開発を進めていく。

参 考 文 献

- 1) M. Stern et al. J. Electrochem Society. 1959, Vol.106, No.9, p.759-764.
- 2) R. S. Class. Elcromica Acta. 1983, 28, 1507-1513.
- 3) K. Taki. Titanium-Zirconium. The Japan Titanium Society, 1988, 36, 29-33.
- 4) R. W. Schutz et al. Proceeding of the 12th International Corrosion Congress, NACE. Houston, TX, September 1993, 3 A, 1213.
- 5) T. Yashiki et al. Titanium'95 Science and Technology. The Institute of Metals. London, UK, 1996, 1871-1878.
- 6) 森倉功和ほか. R&D神戸製鋼技報. 2004, Vol.54, No.3, p.38-41.
- 7) T. Yashiki. Ti-2007 Science and Technology, JIM. Japan, 2007, 1387-1390.
- 8) 多田宏一郎ほか. R&D神戸製鋼技報. 2010, Vol.60, No.2, p.42-45.
- 9) 大山英人ほか. R&D神戸製鋼技報. 1999, Vol.49, No.3, p.53-56.
- 10) S. Kojima et al. Ti-2003 Science and Technology. WILEY-VHC Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim. 2004, p.3097-3102.
- 11) S. Kojima et al. Ti-2003 Science and Technology. WILEY-VHC Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim. 2004, p.3089-3095.
- 12) 村上昌吾. チタン. 2015, Vol.63, No.2, p.104-107.