

チタンおよびチタン合金の最近の応用と研究・開発動向

新家 光雄*

Recent Applications, Research and Development in Titanium and Its Alloys

Mitsuo NIINOMI

Synopsis : Titanium and its alloys are still very advantageous for aerospace applications in the world. Non-aerospace applications of titanium and its alloys are much emphasized comparing with aerospace applications in Japan. Recently, titanium and its alloys are getting much attention in medical applications and health care goods. Other new applications of titanium and its alloys are progressively growing. Topics of applications, research and development of titanium and its alloys in aerospace and non-aerospace including medical and health care goods, automobile parts, sport and leisure, consumer goods, architecture, marine and smelting fields are described in this paper.

Key words: titanium alloys; aerospace applications; non-aerospace applications; medical applications; healthcare goods; dental applications; automobile; sport; leisure; consumer goods; architecture; marine applications; new smelting process.

1. はじめに

チタンおよびチタン合金（以後チタン）は、耐食性に優れ高比強度であることから航空宇宙分野、発電プラントや化学プラントでの適用が主体と考えられてきた。しかし、最近では、上記特性に加え、生体適合性が良好でアレルギー発生率が極めて低いこと、酸化皮膜の厚さを制御することにより種々の色を発色させること、弾性率が低いこと等の特性を有することから、医療・福祉分野、海洋分野、民生分野、建築分野、自動車分野、スポーツ・レジャー分野、化学工業分野等でのチタン合金の需要が伸びてきている。

ところで、我国（日本）と米国とのチタン展伸材の用途別出荷割合をFig. 1¹⁾に示すように、両国のチタン展伸材の用途別出荷割合は大きく異なっており、我国では非航空機分野での用途が多く、米国では航空機分野での用途が多いことがわかる。したがって、米国のチタン出荷量は航空機産業の影響を大きく受ける。我国では、非航空機分野への出荷割合が大きいことから米国航空機産業の影響を受けるもののその影響は米国の場合に比べて小さいと言える。このような我国のチタン産業は、他のチタン製品製造を行っている主要国に比べて非航空機分野に強いという特徴があり、今後もこの分野での技術力を拡大してゆくことが我国チタン産業を世界的に拡大する上で有利と思われる。ただし、最近では、我国でも宇宙開発への参入への努力が積極的になされており、H2ロケットの安定した打ち上げがその鍵になっている。これに関連して、宇宙関連材料強度特性データ整備委員会が組織され、液体水素を含む極低温環

境下でのチタンの特性評価など、宇宙関連材料のデータの充実を図る努力が精力的に行われている²⁾。今後、我国における宇宙関連産業の拡大が期待され、それに伴い同分野でのチタンの需要が増加すると思われる。

チタンは、メガネフレームやゴルフクラブヘッド等の一般民生品等に使われるようになってきたりすることで一般の人々に認められるようになってきており、その応用分野や生産量も拡大して来ているが、その出荷量は主として高コストであることから鉄鋼やアルミニウム等の主要実用金属材料の場合と比べると非常に少なく、まだまだこれからの金属材料と言える。

我国の学会におけるチタン分野の研究は、かつて中心であった破壊靱性や疲労特性とマイクロ組織との関係から、低コスト化技術³⁾へと変遷し、最近では医療・福祉分野、特に生体材料が中心となっており、その中で形状記憶機能や超弾性機能など機能性生体材料の研究・開発へと展開している。また、チタンの高製造コストは依然として深刻な問題であり、チタンの大幅な低コスト化に繋がるチタンの新精錬法⁴⁾に関する研究・開発、素材では高加工性成分系による低コスト化や安価組成合金設計と高加工性による低コスト化⁵⁾も最近の注目話題である。

2003年7月13日から18日にかけて、第10回チタン世界会議がハンブルグ（ドイツ）にて開催され、全体で459件の論文が発表され、そのうち日本からの発表論文数は79件と開催国ドイツに次ぐ論文発表数であった。この会議は、4年毎に開催されるチタン関係の最大の国際会議で、最近の世界のチタンおよびチタン合金の研究・開発動向を探るには最適である。著者も本会議に参加したので、本稿では

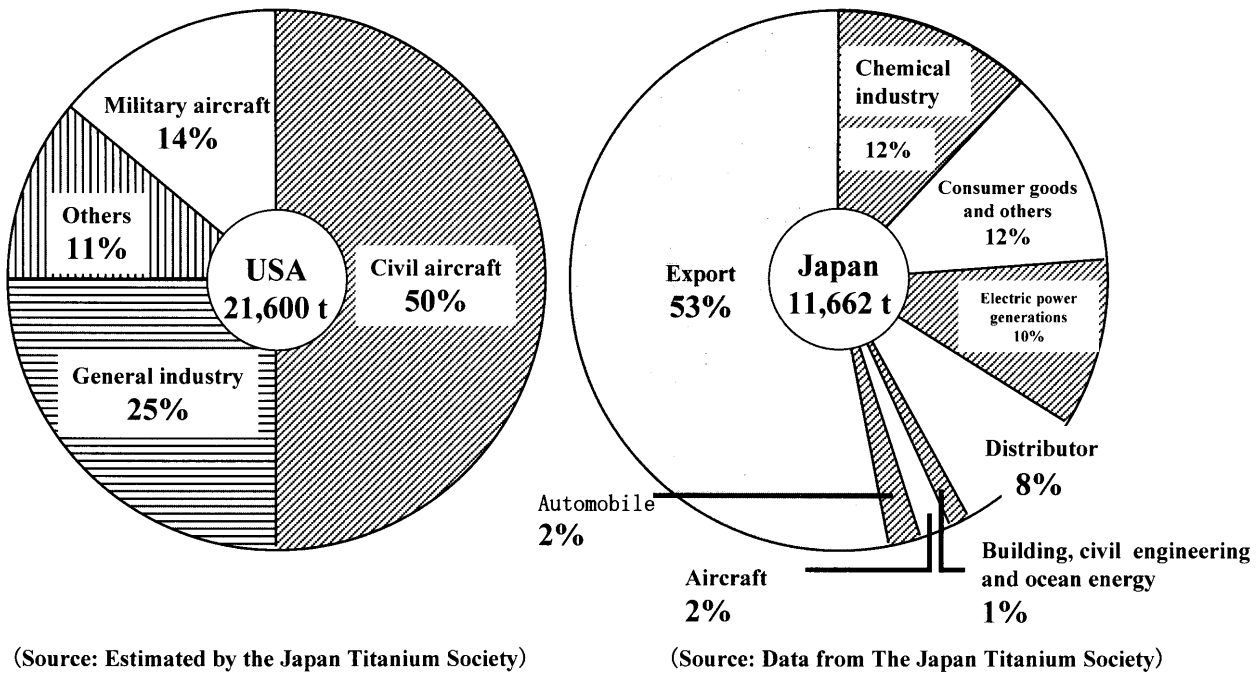


Fig. 1. Shipment of titanium mill products break down by usage in USA and Japan (1999).

そこでのチタンに関するトピックスを含めて最近のチタンの応用と研究・開発動向を述べることにする。ただし、著者の専門上、チタンの特性と応用を中心に述べさせて頂くことをおことわりしておく。

1. 航空機分野

日本のチタン合金として唯一低コスト高加工性であるSP-700 (Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe合金)が航空機用として米国規格⁶⁾に認められたが、依然として欧米中心の分野である。最近の民間航空機用途での話題は、先ずは例えばボーイング777 (B-777)や次期超大型航空機エアバス380 (A-380)等の着陸装置構造部材 (Fig. 2)にnear β 型チタン合金であるTi-10V-2Fe-3Al合金が採用されていることであろう⁷⁾。この部品には、高比強度、高耐食性、耐水素脆性、損傷許容設計等の特性が要求される。また、この合金は、高強度で耐疲労性が要求されるヘリコプター用ローターにも採用される動向である⁸⁾。航空機用チタン合金としては $\alpha+\beta$ 型合金であるTi-6Al-4V合金が依然として最も多量に採用されているが、高強度や低弾性率が必要である部材に β 型合金の採用が増加してきている。特に高比強度および高耐食性で低弾性率であることが有利であるバネ部品に β 型チタン合金、例えばTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金やTi-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金 (Beta C)等が多く用いられている⁸⁾。

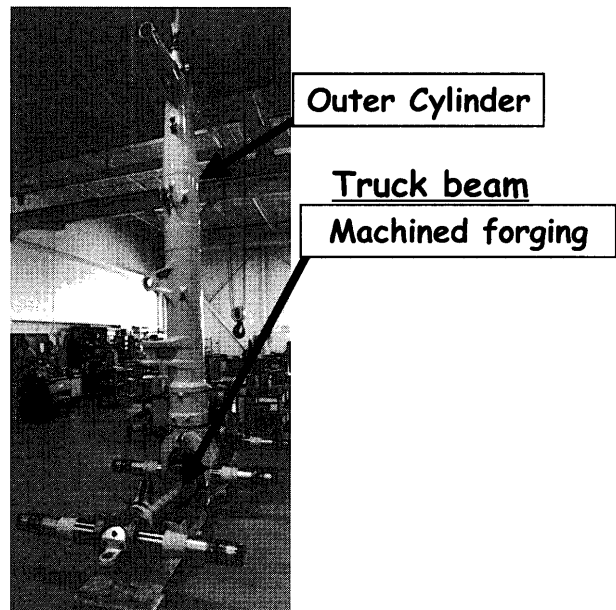


Fig. 2. Aircraft landing gear applications: Outer cylinder is made of steel and truck beam is made of Ti-10V-2Fe-3Al.

2. 非航空機分野

2.1 医療・福祉分野

現在、世界的に高齢者人口が増加していることから医療・福祉分野でのチタンの研究・開発の話題が多く、かつ注目されている。この分野では、毒性およびアレルギー性を示さない合金元素から構成されるチタン合金の研究・開発が盛んに行われている。最近では、骨と生体材料との荷重伝達が良好であることが骨吸収防止や骨のリモデリングに

有効であるとされることから高強度低弾性率チタン合金の研究・開発が主体となっている。すなわち、 β 型チタン合金の弾性率が α や $\alpha+\beta$ 型チタン合金のそれらに比べ低いことから、生体用 $\alpha+\beta$ 型チタン合金から生体用 β 型チタン合金の研究・開発へと変遷して来ている。低弾性率、すなわち生体材料の弾性率が骨のそれに近いことが、上述の骨吸収防止や骨のリモデリングに有効であることは、家兎の脛骨骨折モデルに、無毒性および非アレルギー性元素からなる低弾性率 β 型チタン合金であるTi-29Nb-13Ta-4.6Zr合金（弾性率約65 GPa）、従来から生体用として使用されてきているTi-6Al-4V合金（弾性率約110 GPa）および生体用ステンレス鋼であるSUS 316L（弾性率約200 GPa）製髄内釘を適用した場合の骨折治癒状況観察結果から明確にされている。それをFig. 3⁹⁾に示す。Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr合金での骨折治癒が促進されており、仮骨形成が移植初期に脛骨後方に形成されるが、その後消滅し骨のリモデリングが良好である。SUS 316Lステンレス鋼では、仮骨形成が脛骨前方で旺盛で、移植後22週になっても残存しており、骨のリモデリングが不良である。また、骨吸収も生じている。

Table 1¹⁰⁾にこれまでに報告された生体用低弾性率 β 型チタン合金を示す。無毒性・非アレルギー元素とされるNb, Ta, ZrやMoを多量に含有した合金が主体となっている。

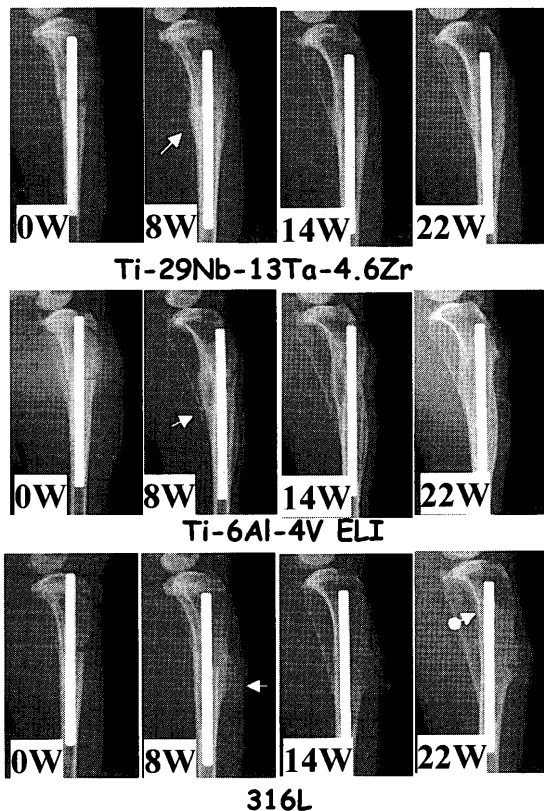


Fig. 3. States of bone fracture healing at 0, 8, 14 and 22 weeks after implantation; Callus formation indicated by white \rightarrow and bone absorption indicated by \blackrightarrow .

また、 β 型チタン合金では、時効を施すと α 相や ω 相の析出により弾性率が增大する^{11,12)}。したがって、 β 型チタン合金では時効により強度を増大させると弾性率が增大する傾向になってしまう。しかし、他方では、 β 型チタン合金では、弾性率を時効により制御することが可能と言える。

β 型チタン合金では、高加工率での冷間加工が可能であるので、弾性率を低くしたままで強度を増大させるには、溶体化し冷間加工を施せば良い。Fig. 4¹³⁾に生体用Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr合金について、冷間スウェージングにより加工率を種々変化させた場合の引張特性を示す。加工率の増大とともに強度（引張強度や0.2%耐力）が増大し、84%程度の加工率になるとTi-6Al-4V ELI合金の場合と同程度の強度に至っている。しかし、弾性率は、加工率に依らずほぼ一定の低い値を示している。また、低冷間加工率

Table 1. Young's moduli of representative titanium alloys for biomedical applications.

Material	Young's modulus (GPa)
Ti-6Al-4V (Annealed)	113
Ti-6Al-4V ELI (WQ)	118
Ti-13Nb-13Zr	
•WQ	64-77
•WQ + aged	81
•AC	83
•WQ + 50-75% CW	44-51
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	74-85
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	
•WQ	63
•WQ + aged at 673 K for 3.6 k	97
•WQ + CW	62

WQ: Water quenching after solution treatment
AC: Air cooling after solution treatment
CW: Cold working

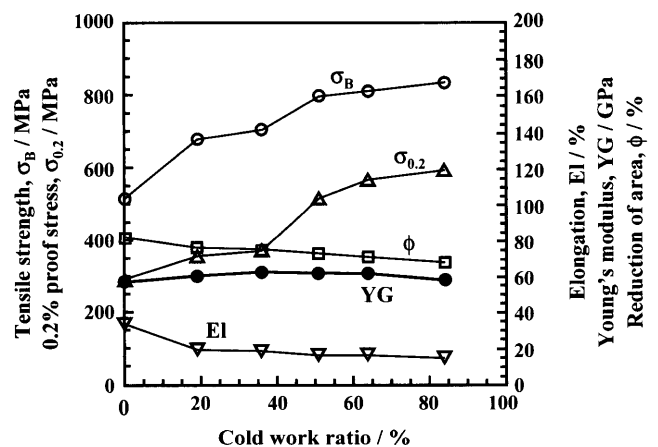


Fig. 4. Tensile strength, 0.2% proof stress, elongation, reduction of area and Young's modulus of swaged Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr as a function of cold working ratio.

で延性（伸びや断面減少率）がやや低下するが、その後加工率を増大させてもほぼ一定の高延性を示しているのも注目に値する。

極最近、低弾性率型チタン合金として、Ti-Fe-Ta系合金¹⁴⁾、Ti-Zr-Nb-Ta系合金¹⁵⁾、Ti-Fe-Mo-Mn-Nb-Zr系合金¹⁶⁾、Ti-Mo-Mn-Nb-Zr系合金¹⁶⁾等が提案されている。

以上のような低弾性率だけでなく、形状記憶機能や超弾性機能を有するNiフリー生体用チタン合金の研究・開発も盛んとなっている。

超弾性および形状記憶合金としては、現在の所、唯一TiNi合金が実用化されているのみである。かつて医療分野で、TiNi合金は、形状記憶特性を利用した骨プレートや人工歯根等へ用いる生体材料として注目されたが、Fig. 5¹⁷⁾に示すようにNiに対するアレルギー感作率が高いことがヨーロッパを中心に指摘され、最近まで生体材料としての使用が見送られてきた。しかし、最近になって、超弾性や形状記憶効果特性が極めて有効に作用するステントやカテーテルへの応用で脚光を浴びるようになってきている。しかし、Niを多量に含有している点では、特に金属アレルギーへのリスクが大きいことには変わり無く、Niフリーで、かつ毒性の指摘のない元素からなる生体用超弾性チタン合金の研究・開発が活発化してきている。

最近大きな注目を浴びている超弾性チタン合金にTi-25mol% (Ta, Nb, V)+(Zr, Hf, O)がある¹⁸⁾。このチタン合金は β 型で、最小ヤング率40 GPaで、弾性歪2.5%を示すとされている。この合金は、メガネフレームに実用化されており生体用としてではなく携行品用として開発されているが¹⁹⁾、基本組成は上述のTi-Nb-Ta-Zr系生体用チタン合金^{13,20)}と極めて類似しており、合金組成を適切化することで生体用への展開も可能と考えられる。この合金の変形挙動は、マルテンサイト変態、転位や双晶が関与しておらず、未知の変形機構によるとも言われており、学術的にも大いに興味が持たれる。事実、生体用として研究・開発が進められているTi-29Nb-13Ta-4.6Zr合金においても超弾性挙動が認められることが報告されている(Fig. 6^{21,22)})。また、この合金もメガネ枠への実用がなされている²³⁾。以上の他、Ti-9.7Mo-4Nb-2V-3Al合金²⁴⁾についての超弾性挙動も報告されている。

上述したように、形状記憶合金としてはTiNi合金がステント等への応用で注目されているが、アレルギー性の高いNiを多量に含有しているため、Niフリーの生体用形状記憶合金の開発も望まれている。Niフリーの生体用形状記憶合金としては、Ti-Nb-Sn系合金²⁵⁾、Ti-Mo-Ga系合金²⁶⁾、Ti-Mo-Ge系合金²⁷⁾、Ti-Mo-Al系合金²⁸⁾、Ti-Ta系合金²⁹⁾、Ti-Nb系合金³⁰⁾、Ti-Sc-Mo系合金³¹⁾、Ti-Mo-Ag, Sn系合金³²⁾やTi-Nb-Ta-Zr系合金³³⁾等の研究・開発が注目される。Ti-18Nb-4Sn (at%)合金組成では、形状記憶特性を示すとともに弾性歪3.5%が得られるとされている²⁵⁾。

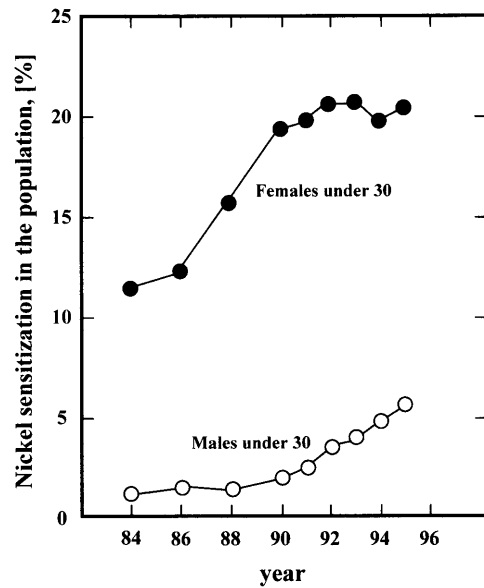


Fig. 5. Frequency of nickel sensitization in the population in Europe.

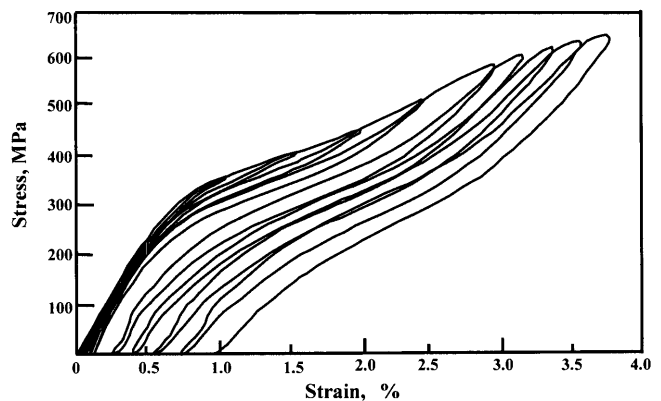


Fig. 6. Tensile loaded-unloaded stress-strain curve of cold extruded Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr wire with a diameter of 1 mm: Elastic strain is 2.7%.

なお、上記合金はいずれも β 型チタン合金である。

また、骨形成や低弾性率化のためにポラスチタンの研究・開発もなされている^{34,35)}。

チタンは金属系生体材料中では最も生体組織親和性が良好であるが、生体活性でないため、生体活性を付与するための表面修飾に関する研究・開発も盛んである³⁶⁾。主に、プラズマ溶射、イオン注入や蒸着等のドライプロセス、アルカリ処理や電気化学処理等のウエットプロセス、その中間的な手法であるリン酸カルシウム系生体ガラスディッププロセス等によりチタン表面にヒドロキシアパタイトを形成させることを主体としている。

チタンは、歯科分野でも注目されており、人工歯根だけでなく、クラウン、義歯歯床、クラスプ等の歯科補綴物製品にも用いられる。整形外科分野の場合と同様、純チタンおよびTi-6Al-4V ELI合金が主に用いられているが、Ti-6Al-7Nb合金の需要も増加してきている。Ti-40Zr合

金³⁷⁾, Ti-5Al-13Ta 合金³⁸⁾, Ti-43.1Zr-10.2Al-3.6V (at%) 合金³⁹⁾等のチタン合金も歯科用として提案されている。ごく最近では、整形外科用として開発が進められている Ti-15Zr-4Nb-4Ta 合金⁴⁰⁾や Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金⁴¹⁾の歯科補綴物への適用も検討されている。

歯科補綴物の製造では、主に歯科精密鑄造法が用いられる。チタンは、極めて活性であることから鑄型材との反応性が高く、従来のリン酸塩系鑄型材（基材はアルミナ）では表面反応層（ α ケース）の形成が著しく、チタンとの反応性の低い鑄型材の開発が望まれている。現在の所、マグネシア系鑄型材がチタンの歯科精密鑄造に適しているとされているが、Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金のように高融点チタン合金では、さらに反応性の低い鑄型材の開発が望まれる。このため、歯科精密鑄造用カルシア系鑄型材の研究・開発が再び行われている。著者らは³⁸⁾, カルシア系鑄型材を用いての Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金の歯科精密鑄造で、先ず模型に細粒カルシアをコーティングし、次いでセラミックスファイバーで強化した細粒カルシアをコーティングする2重コーティング法により鑄型を作製しクラウン等を作製することに成功している (Fig. 7)。一方では、合金の低融点化設計もなされている⁴²⁾。CAD/CAMによるチタン歯科補綴物の切削加工製造法も注目される⁴³⁾。

福祉分野では、車椅子、義肢・義足等の福祉機器へのチタンの応用展開が期待される。身障者用スポーツ用車椅子（テニス、バスケット等）あるいは椅子（スキー、ホッケー等）へのチタンの適用は良くなされているが、一般車椅子へのチタンの適用は、これから進むと思われる。車椅子をチタン製とすることで強度を持たせて軽くできるために、例えば自動車で移動する場合の車椅子の積み下ろしでの負担を軽減できる。高比強度の他に一般の車椅子に求められる性質としては、非アレルギー性、良好な感触、高耐食性および低コスト性が挙げられる。現在のところ、車椅子には純チタンが主に用いられているが、最近では車椅子用の低コスト β 型チタン合金の研究・開発がなされるようになってきている。例えば、Ti-4.2Fe-6.9Cr 合金や Ti-4.0Fe-6.7Cr-3.0Al 合金が報告⁴⁴⁾されている。これらの合金の製造には、リサイクルチタンや鉄鋼用のフェロチタンを用いることができるため、上記合金で作製した車椅子は純チタンで作製した車椅子よりも低コストになると試算されている。上記合金の機械的性質や疲労特性⁴⁵⁾は Ti-6Al-4V 合金以上である (Fig. 8)。それに加えて細胞毒性も純チタンおよび Ti-6Al-4V 合金に比べて低い。今後、これらの合金について加工性の検討が必要である。

2.2 自動車分野

レース用自動車へのチタン合金部品の使用はコスト面よりも高性能であることが要求されるため盛んであるが、市販車へのチタン合金部品の搭載はコストが重要であることから急速な進展はない。しかし、徐々に採用される例が増

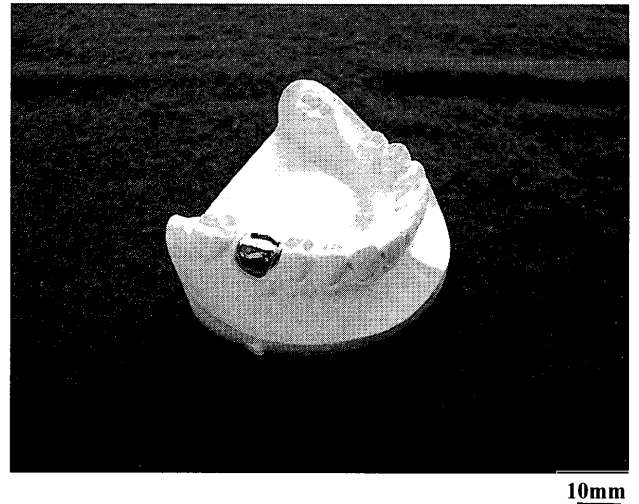


Fig. 7. Crown made of Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr by dental precision casting using duplex calcia coating method.

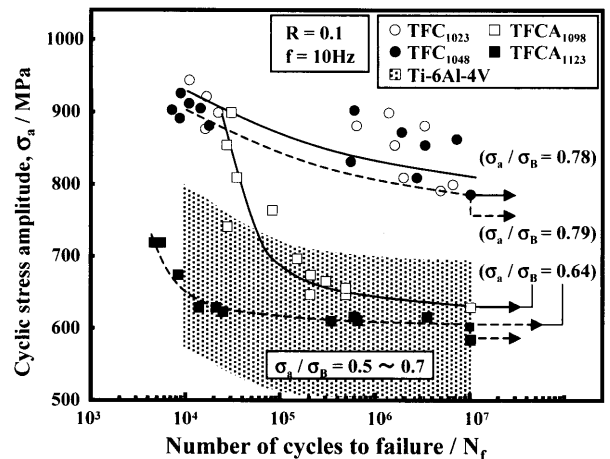


Fig. 8. Fatigue strength (S-N curve) of TFC, TFCA and Ti-6Al-4V. The numbers subscribed to TFC and TFCA are solution treatment temperatures. R and σ_s/σ_B where σ_s and σ_B are fatigue limit and ultimate tensile stress are stress ratio and fatigue ratio.

加してきており今後期待される分野である。市販高級自動車へのチタン合金部品としてはコンロッド（S等の快削合金成分を添加した Ti-3Al-2V 合金⁴⁶⁾）やターボチャージャー用ローター（Ti-46Al-6.5Nb-0.5Cr-0.2Ni (at%) 合金⁴⁷⁾）へのチタン合金の採用実績がかなり前に報告されている。最近では、一般市販車への吸排気バルブへのチタン合金の採用が注目される。その場合、使用温度が低い吸気バルブには Ti-6Al-4V 合金を用い、使用温度が高い排気バルブには TiB で強化した Ti-6Al-4Sn-4Zr-1Nb-1Mo-0.2Si 合金⁴⁸⁾や傘部のみ針状組織とした Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si 合金⁴⁹⁾が用いられている。 β 処理により針状組織となるため、高温での疲労限が耐熱鋼と同等となり (Fig. 9)、排気バルブの軽量化が達成される。さらに、耐摩耗性を改善するためにプラズマ浸炭や窒化、イオン注入および酸化等

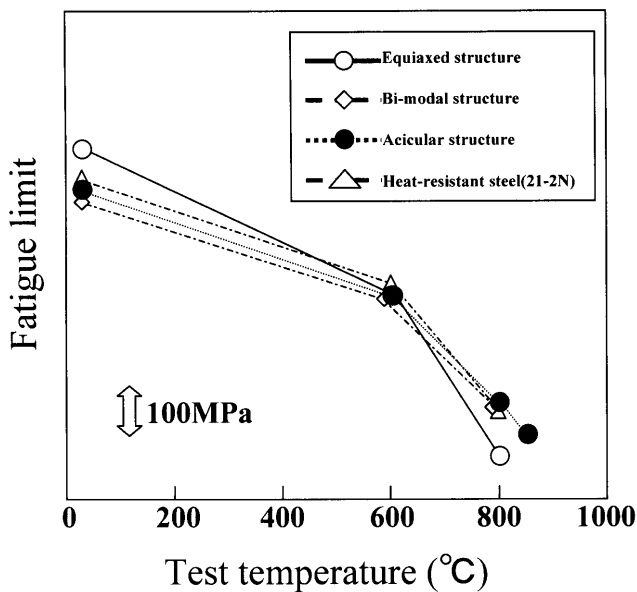


Fig. 9. Fatigue property of Ti6242S as a function of temperature.

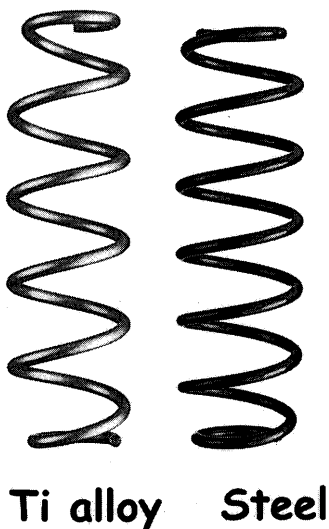


Fig. 10. Titanium suspension spring on the left and steel suspension spring on the right.

が施されている⁴⁸⁾。これらの製品は、粉末冶金法や鍛造法により作製されているが、著者らは経済産業省新生地コンソーシアム事業で射出成形法(MIM)による製造技術の確立を目指している。この場合にも低コストが達成できるかどうか重要課題である。

耐久性の点から、一般自動車のマフラーへのチタンの適用も見られる。極めて最近の話題としては、低コストβ型合金Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Alを一般小型車のサスペンション用バネに適用した例が報告されている(Fig.10)⁷⁾。

一般自動二輪車へのチタンおよびチタン合金の使用は急増してきている⁴⁶⁾。例えば、コンロッド (Ti-6Al-4V合金)、

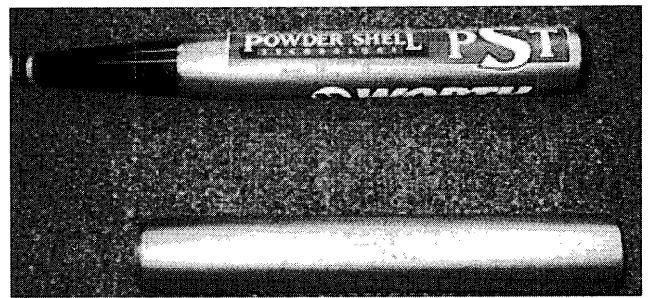


Fig. 11. Ti-6Al-6V-2Sn softball bat made by powder metallurgy method. (Courtesy S. Abkowitz)

マフラー (純チタン2種)、吸気バルブ (Ti-6Al-4V合金)、排気バルブ⁵¹⁾等の部品への適用がある。特に、純チタンのマフラーへの適用が増加している^{51,52)}。この場合、酸化による発色 (表面に形成される酸化層の厚さにより色が様々に変化する) が魅力ともなっている。最近では、マフラー用にTi-1.5Al合金⁵³⁾が開発されている。

2.3 スポーツ・レジャー分野

代表的なチタン製スポーツ用品としては、ゴルフクラブヘッドが挙げられる⁵⁴⁾。特にドライバーヘッドに用いると高比強度であることから打撃面を大きくすることが可能でスイートスポットを大きくできることが大きな魅力である。これに加え、チタン合金の弾性率が低いため反発力を増し飛距離を増すことも大きな魅力となっている。ゴルフクラブの製造にはTi-6Al-4V合金を始めとして種々の合金が用いられるが、低弾性率であることが上記理由から要求されβ型チタン合金の採用が増加している。これまでは既存のチタン合金が用いられてきたが、ゴルフクラブ用として開発されたチタン合金が種々提案されている。例えば、最新の合金として、β型Ti-15V-6Cr-4Al合金などがある⁵⁵⁾。

チタン製テニスラケットもよく知られている。この場合、フレームがチタン製となるが、成形性が良好であることから純チタンが良く用いられている。チタンの制振性が高いことで腕や肘への衝撃荷重の影響を少なくすることができる利点がある⁷⁾。

最近では、チタン製ソフトボール用バットが人気となってきている。素粉末混合粉末冶金法によりTi-6Al-6V-2Sn合金で作製されたチタン製バット (Fig.11)が登場しており⁵⁶⁾、コストはスウェーピング加工や引き抜き加工で作製した場合と同等かあるいは低いとされている。

この他、チタン製スポーツ用自転車、登山用品、剣道用具 (面)、つり用具等種々のスポーツおよびレジャー用品がチタンによって作製されている。

2.4 民生品分野

腕時計ケース⁵⁷⁾、ウォークマンケース⁵⁸⁾、カメラボディ⁵⁹⁾、中華鍋⁶⁰⁾、箸⁶¹⁾、理容バサミ⁶²⁾、魔法瓶⁶³⁾、自転車⁶⁴⁾、スプーン・フォーク⁶⁵⁾、ラップトップコンピュータ

ケース⁶⁶⁾、メガネフレーム⁶⁷⁾、アルカリイオン水製造装置⁶⁸⁾、包丁⁶⁹⁾、ナイフ⁷⁰⁾、ピアスやネックレス等の装飾品⁷¹⁾、種々の継ぎ手⁷²⁾、馬のハミ⁷³⁾、養殖魚用網⁷⁴⁾、雪溶解用熱交換器⁷⁵⁾、温泉用パイプ⁷⁶⁾、工具⁷⁷⁾、印鑑⁷⁸⁾、アウトドア用品⁷⁹⁾等実に多くの民生品がチタンにより製造されている。

これらの製品の中では、チタンの非アレルギー性を有効に活用している製品が多い。例えば、チタン製腕時計ケース、ピアス、ネックレス、理容バサミ等はこの点でアピールできる製品である。チタン製品が軽くて強く、非毒性で非アレルギー性であることは身障者や高齢者にとって有効である。

チタン表面に形成されるアナターゼ型の酸化チタンは、光触媒効果による抗菌作用があり抗菌材料としての展開もなされている。

自動二輪車のマフラーへのチタンの適用でも述べたが、チタンは、表面に形成される酸化層の厚さにより色を様々に変化させることができるため（カラーチタン）、芸術品（絵画）(Fig.12)や室内装飾品（ランプシェード等）への適用でも魅力的である。酸化層は、陽極酸化により形成でき、印加電圧を変化させることで酸化層厚さを変化させることが可能である (Fig.13)⁸⁰⁾。カラーチタンは、ミニプランターやオーナメント等へも用いられる。

2.5 建築分野

主に純チタンが建築物の外壁や屋根、モニュメント等に用いられ、その使用量が増加している。この場合には、チタンの高耐食性、デザイン性およびイメージの特徴が利点となっている。チタンのこのような利用でのコストは、ライフサイクルコストを考えれば、他の金属材料を用いるよりも低くなると言える。チタンは、海に近い場所や火山地域の建築物に良く用いられており、酸性雨対策にも有効であるとされる。最近では、芸術性や周囲環境とのハーモニーも重要な因子となっている⁸¹⁾。

一方、外装に用いられたチタンが長時間の大気中での使用により変色が進むことが指摘されている。これは、汚れだけでなく、主にチタン表面の酸化チタン層の厚さの僅かな増加により生じる現象であることが指摘されており、原因として酸性雨やチタン表面に析出するTICであることが示されている。このような変色を防ぐ手法も検討されてきているようである^{81,82)}。

長尺の屋根用チタン板の加工では、ポケットウェーブが問題となっている⁸¹⁾。純チタンの結晶粒を微細化し降伏応力を増大させ比例弾性限を増大させることでこの問題が解決できる。表面処理もチタン板製造上重要なプロセスである。その場合、ダルローリング（ロールダル仕上げ）、HF/HNO₃によるピッキングおよびアルミナによるショットブラストあるいは陽極酸化がなされる。

建築物へのチタンの適用で世界的に著名なのは、スвей

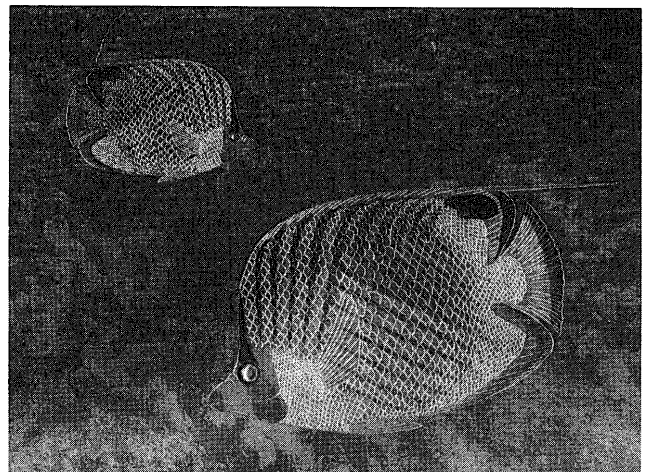


Fig. 12. Art by color titanium.

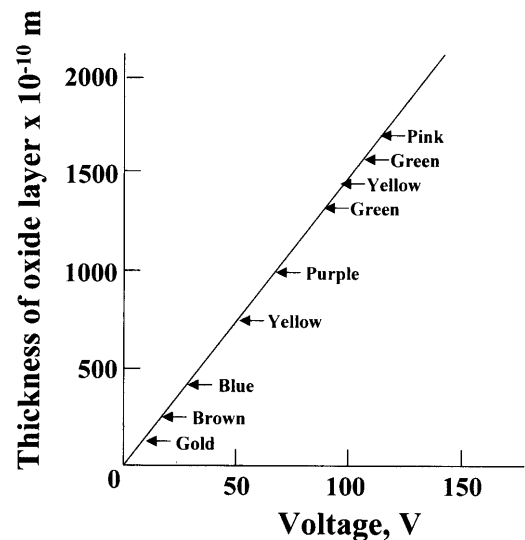


Fig. 13. Relationship between thickness of oxide layer and applied voltage.



Fig. 14. Colored titanium roof of Kitano-Tenmangu Shrine in Kyoto (courtesy Japan Titanium Association).

ンのビルバオにあるグッゲンハイム美術館であるが、我が国でも多くのこのような適用例がある。例えば、福岡ドーム球場、大分スタジアム、長野オリンピックトーチ、東京国立博物館平成館、島根美術館、北野天満宮宝物殿 (Fig.14)等、実に多くのチタン適用例がある。北野天満宮

等への適用例ではカラーが重要であり、陽極酸化により周囲環境に合った色合いが達成されている。

2・6 海洋分野

船舶への初期のチタン適用例としては、旧ソ連の潜水艦が挙げられる。その後、深海探査のための深海艇にチタンが適用されている⁸³⁾。さらには、高速艇⁸⁴⁾、レース用ヨット⁸⁵⁾、漁船⁸⁶⁾やカヤック⁸⁷⁾等へもチタンが適用されるようになってきている。

船舶の製造には、チタンの溶接が重要であり、主としてTIG溶接が用いられるが、さらなる改善が求められている。その場合、溶接構造の疲労特性が重要視され、特に純チタン溶接部疲労データの蓄積が必要とされている。一例として、純チタン溶接部および鋼溶接部の疲労データをFig.15⁸⁸⁾に示す。同図には、JIS 2種純チタンの0.2%耐力の規格値も示してある。0.2%耐力以下では、純チタンの疲労強度の方が鋼の場合に比べて高い。

チタンクラッド鋼板が海洋構造物の防食に良く用いられている。中でも、橋脚を海水腐食から防ぐような場合が目される。その場合、橋脚の海面近傍周囲にチタンクラッド鋼板をライニングして用いる。このような場合のチタンクラッド鋼板の製造は、チタン板と鋼板との間にCu

をインサートし、固相反応で生成するTi-Cu金属間化合物を中間媒体材として活用し、液相状態で圧延時にこれを絞り出す方法により製造される⁸⁹⁾。

海底油田や天然ガス田掘削設備でのチタンの使用が目される⁹⁰⁾。北海Heidrun鉱区で敷設された海底油田生産用チタン製ライザーの使用もそのひとつである⁹¹⁾。ライザーには、破壊靱性と応力腐食抵抗とに優れるβ処理したTi-6Al-4V ELI合金が用いられている。一方、ブースターラインには、Ti-3Al-2.5V合金が用いられている。ガス成分にH₂Sが含まれているような場合には、水素脆性抵抗に優れるBeta Cが検討されているが、コスト高となる⁹⁾。以上のような使用では、耐海水腐食性、海底にある泥に対する耐食性、耐摩耗性、不動態膜の自己修復性、良好な機械的性質、良好な疲労特性、良好な破壊靱性、低弾性率、比強度および材料の均質性等が要求される。Ti-6Al-4V-0.1Ru ELI合金およびTi-4.4Al-1.7V合金もライザーへの適用が可能であるとされている⁹²⁾。

海洋温度差発電のプロジェクトが佐賀大学のグループによって進められているが⁹³⁾、ここではチタン製熱交換器が用いられている。この海洋温度差発電で利用された温海水と深海水との温度差のエネルギーを利用して海水淡水化システムを構築することができる。海洋温度差発電システムおよび海水淡水化システムが実用化された場合には、現在の日本のチタン製造量に匹敵する量をこれらのシステムで使用することになると概算されている。

3. 精錬分野

現在、チタンの新精錬法が世界的に注目されている。すなわち、酸化チタン原料を熔融塩中で電解し直接金属チタンを得ることにより、チタンの大幅な低コストが期待される。このような方法は、過去に数多くの研究がなされたが実用化に至っていない。しかし、最近、ケンブリッジ大学

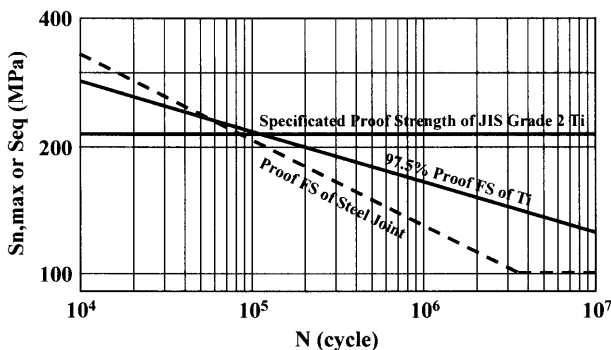


Fig. 15. Comparison between fatigue strength of titanium joint and that of steel joint.

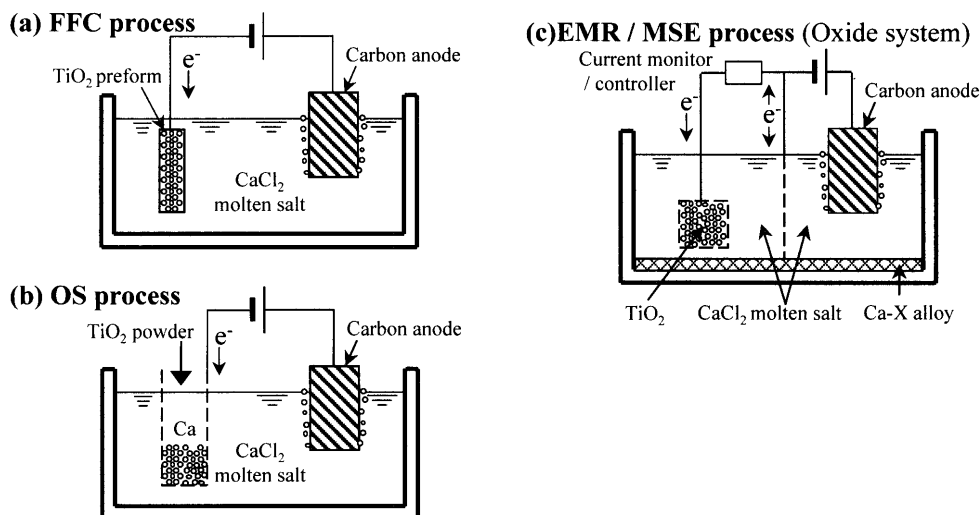


Fig. 16. Comparison of FFC, OS and EMR/MSE processes.

のFrayら⁹⁴⁾によってFFCプロセスが報告され、再び酸化チタンの直接還元による金属チタンの製造の実用化に大きな期待が寄せられている。この方法は、現在実用化試験にまで進んでおり、今後さらにスケールアップした実用試験に入ると言われている。本方法と類似した酸化チタンの直接還元法は、我が国においても小野ら⁴⁾(OSプロセス)や岡部ら⁹⁵⁾(EMR/MSEプロセス)によって提案されており、早急に研究・開発を進め実用化を達成することが望まれる。FCC, OSおよびEMR/MSEプロセスの比較を模式的にFig.16⁹⁵⁾に示す。

4. おわりに

最近の我が国での学協会でのチタンの研究・開発は、医療・福祉用材料に集中する傾向にある。我が国の医療・福祉用チタンの研究・開発は、世界的に見ても、極めて盛んであると言え、無毒性で非アレルギー性である合金元素からなる生体用の超弾性機能あるいは形状記憶機能チタン合金が数多く報告されている。しかし、それらの実用化となると欧米に大きく立ち遅れているので現状と言え、この点が大きな課題と言えよう。チタンは、本来航空・宇宙用として注目されるべき材料であるが、我が国の航空・宇宙産業の状況から上記のようなチタンの研究・開発傾向となっていると思われる。したがって、チタンの高強度化や破壊靱性および疲労特性等の力学的特性の研究・開発が極めて少なくなっている。国産航空機製造の機運も今後高まると思われ、この方面の研究・開発も重要であり積極的になされるべきである。

鉄鋼材料やアルミニウム材料等の実用金属材料に比べ、チタンの生産量は極めて少ないが、一般での認知度も高まっており、その用途分野は急速に広まってきている。低コスト化が達成されれば、チタンの使用量は急速に増大すると言える。世界的に見て、チタンを製造できる国は、極めて限られており(主要国は7カ国)、我が国はその1つであり、しかも製造能力は世界でトップクラスである。このことから、チタンは、現在のところ需要は少ないが、我が国の材料技術の水準を高める上で重要な金属材料に位置付けられると言える。チタンは、人にやさしい、種々の特性に優れた金属材料であり、環境が重視される社会において極めて魅力的である。とかく鉄鋼材料が重要視されがちであるが、チタン材料にも是非目を向けて頂くことを希望するとともに、多くの方々がチタン材料に関心を抱きチタン材料の研究・開発に携わって頂くことを切望する次第である。

文 献

- 1) チタンの世界, 日本チタン協会, 東京, (2000), 28.
- 2) 宇宙関連材料強度データシート No. 1, 物質・材料研究機構, つ

- くば, (2003).
- 3) 「チタン」フォーラム調査研究成果報告書, チタンにおける低コスト化材料学の可能性を探る, 日本鉄鋼協会材料の組織と特性部会「チタンフォーラム」, (1997).
- 4) K.Ono and R.Suzuki: *Materia Jpn.*, **41** (2002), 28.
- 5) H.Ohyama: *Titanium Jpn.*, **50** (2002), 21.
- 6) AMS4899: "Titanium Alloy, Sheet, Strip, and Plate, 4.5Al-3V-2Fe-2Mo, Annealed", April (1996).
- 7) M.Niinomi and J.C.Williams: Proc. World Conf. on Titanium, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, to be published, (2003).
- 8) R.R.Boyer: *Mater. Sci. Forum*, **426-432** (2003), 643.
- 9) T.Hattori, K.Morikawa, S.Niwa, K.Sato, M.Niinomi and A.Suzuki: *J. Japanese Soc. for Clinical Biomechanics*, **23** (2002), 299.
- 10) M.Niinomi: *Denki Seiko*, **73** (2002), 113.
- 11) M.Niinomi, T.Hattori, K.Morikawa, T.Kasuga, A.Suzuki, H.Fukui and S.Niwa: *Mater. Trans.*, **43** (2002), 2970.
- 12) M.Niinomi: *Biomaterials*, **24** (2003), 2673.
- 13) M.Niinomi, H.Fukui, T.Hattori, K.Kyo and A.Suzuki: *Materia Jpn.*, **41** (2002), 221.
- 14) 河崎浩範, 黒田大介, 埜 隆夫, 黒田秀治, 小林正樹, 小林剛, 今井八郎: 日本金属学会第132回講演大会講演概要集, (2003), 130.
- 15) 玉 正中, 浅見勝彦, 井上明久: 日本金属学会第132回講演大会講演概要集, (2003), 131.
- 16) X.P.Zhang, S.R.Yu, Z.M.He et al.: *The Chinese J. of Nonferrous Metals*, **12**(s1) (2002), 78.
- 17) M.Niinomi: Structural Biomaterials for the 21st Century, ed. by M.Niinomi., T.Okabe., E.M.Taleff, D.R.Lesuer and H.E.Lippard, TMS, (2001), 3.
- 18) T.Saito, T.Furuta, J.-H.Hwang, S.Kuramoto, K.Nishino, N.Suzuki, R.Chen, A.Yamada, K.Ito, Y.Seno, T.Nonaka, H.Ikehata, N.Nagasakom C.Iwamoto, Y.Ikuhara and T.Sakuma: *Science*, **18** (2003), 464.
- 19) 古田忠彦, 西野和彰, 斎藤 卓: 携帯品, 公開特許広報(A), 特開2001-247924.
- 20) D.Kuroda, M.Niinomi, M.Morinaga, Y.Kato and T.Yashiro: *Mater. Sci. Eng. A*, **A243** (1998), 244.
- 21) M.Niinomi: Proc. ASM Materials & Processes for Medical Devices Conf., Anaheim, California, USA, (2003), ASM, Materials Park, OH, USA, to be published, (2003).
- 22) 福永啓一, 新家光雄: 日本金属学会第129回講演大会講演概要集, (2001), 308.
- 23) ヤマウチマテックス(株)ホームページ: <http://www.matex.co.jp/bio-ti.htm>, (2002).
- 24) M.H.Wu: Proc. ASM Materials & Processes for Medical Devices Conf., 2003, Anaheim, California, USA, to be published.
- 25) K.Nitta, S.Watanabe, N.Masahashi, H.Hosoda and S.Hanada: Structural Biomaterials for the 21st Century, ed. by M.Niinomi, T.Okabe, E.M.Taleff, D.R.M.Lesuer and H.E.Lippard, TMS, (2001), 25.
- 26) 大松義典, 細田秀樹, 宮崎 修: 日本金属学会第129回講演大会講演概要集, (2001), 401.
- 27) 細田秀樹, 山本篤史郎, 宮崎修一: 日本金属学会第129回講演大会講演概要集, (2001), 401.
- 28) 廣本祥子, 水野文子, 埜 隆夫, 細田秀樹, 宮崎修一: 日本金属学会第130回講演大会講演概要集, (2002), 443.
- 29) 池田勝彦, 中村祐一郎, 高濱直哉: 日本金属学会第132回講演大会講演概要集, (2003), 130.
- 30) 豊島一也, 平澤隆司, 池田勝彦: 日本金属学会第132回講演大会講演概要集, (2003), 131.
- 31) 前嶋貴士, 江藤隆司, 内山博昭, 西田 稔: 日本金属学会第132回講演大会講演概要集, (2003), 134.
- 32) 前嶋貴士, 江藤隆司, 内山博昭, 山内 清, 西田 稔: 日本金属学会第132回講演大会講演概要集, (2003), 135.
- 33) N.Sakaguchi, M.Niinomi, T.Akahori, T.Saito and T.Furuta: Proc. ATEM '03, The Materials & Mechanics Division of the Japan Society of Mechanical Engineers, Tokyo, (2003), CD-ROM.
- 34) 野村直之, 呉 益賢, 渡辺貞夫, 花田修治: 日本金属学会第132回講演大会講演概要集, (2003), 132.
- 35) 市岡大士, 小橋 真, 金武直幸: 日本金属学会第128回講演大会講演概要集, (2001), 124.
- 36) M.Niinomi: *Netsu Shori*, **42** (2002), 409.

- 37) K.Kato, T.Izumi, I.Simano, T.Kikui, H.Okada and K.Nagayama: *J. Jpn. Soc. Dental Mater. Dev.*, Special Issue 30, **16** (1997), 45.
- 38) H.Doï, T.Yoneyama, E.Kobayashi and H.Hamanaka: *J. Jpn. Soc. Dental Mater. Dev.*, **17** (1998), 247.
- 39) E.Kobayashi, H.Doï, T.Yoneyama, H.Hamanaka, S.Matsumoto and K.Kudaka: *J. Jpn. Soc. Dental Mater. Dev.*, **4** (1995), 321.
- 40) Y.Okazaki, Y.Ito and T.Tateishi: Medical Applications of Titanium and Its Alloy, ed. by S.A.Brown and J.E.Lemons, ASTM STP 1272, ASTM, Philadelphia, PA, (1996) 45.
- 41) M.Niinomi, T.Akahori, T.Hanae, T.Takeuchi, S.Katsura, H.Fukui and A.Suzuki: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 154.
- 42) 赤堀俊和, 新家光雄, 武田淳仁, 原田雅章, 福井壽男: 軽金属学会第105回春期大会講演概要集, (2004), 185.
- 43) A.Ozawa, Y.Hotta, Y.Kobayashi, T.Fujiwara and T.Miyazaki: *J. Jpn. Soc. Dental Mater. Dev.*, Special Issue 38, **20** (2001), 44.
- 44) K.Ikeda, S.Komatsu, M.Ueda and K. Inoue: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 1340.
- 45) 新家光雄: 「医療・介護福祉材料としての軽金属材料の展望」特別シンポジウム予稿集, 軽金属学会, 軽金属学会関西支部, 京都, (2003), 8.
- 46) K.Takahashi and Y.Marui: *Titanium Jpn.*, **50** (2002), 93.
- 47) T.Tetsui and Y.Miura: *Titanium Jpn.*, **48** (2000), 211.
- 48) T.Saito: *Titanium Jpn.*, **48** (2000), 97.
- 49) A.Mouri, M.Hirose, H.Asanuma, M.Okabe, T.Noda and A.Suzuki: *Titanium Jpn.*, **50** (2003), 45.
- 50) K.Takahashi, A.Murakami, H.Ishikawa and Y.Kawai: *Titanium Jpn.*, **49** (2002), 37.
- 51) A.Ishii, H.Hagimoto, T.Otajima, K.Watanabe and T.Nakazawa: *Titanium Jpn.*, **50** (2002), 17.
- 52) K.Takahashi: *Titanium Jpn.*, **50** (2002), 286.
- 53) N.Matsukura: *Titanium Jpn.*, **51** (2003), 103.
- 54) 寺西幸弘: シンポジウム「チタンとその合金の新展開」予稿集, 日本金属学会, 仙台, (2000), 28.
- 55) 鈴木昭弘, 野田俊治, 岡部道生: 「体心立方系チタン合金開発の新しい展開」フォーラム講演概要集, 日本鉄鋼協会 材料の組織と特性部会, (2002), 5.
- 56) V.S.Moxson and F.H.Froes: Materials Science and Sports, ed. by F.H.Froes, TMS, Warrendale, PA, (2001), 58.
- 57) H.Fukuoka: *Titanium Jpn.*, **45** (1997), 111.
- 58) H.Sakai: *Titanium Jpn.*, **49** (2001), 89.
- 59) M.Yamakura: *Titanium Jpn.*, **45** (1997), 115.
- 60) M.Sato: *Titanium Jpn.*, **48** (2000), 343.
- 61) M.Yamada: *Titanium Jpn.*, **49** (2001), 163.
- 62) J.Kobukai: *Titanium Jpn.*, **46** (1998), 208.
- 63) K.Matsuda: Nippon Sanso Engineering Report, (1998), 78.
- 64) T.Ona, K.Takehara and M.Suzuki: *Titanium Jpn.*, **47** (1999), 113.
- 65) T.Horie: Proc. Int. Titanium Conf. Exhib. 1997, (1998), 103.
- 66) J.Kuwaori: *Titanium Jpn.*, **50** (2002), 293.
- 67) K.Yamauchi: *Materia Jpn.*, **41** (2002), 543.
- 68) H.Koizumi: *Titanium & Zirconium*, **41** (1993), 72.
- 69) E.Fukazawa: *Titanium Jpn.*, **45** (1997), 105.
- 70) Y.Doï: *Titanium Jpn.*, **50** (2002), 295.
- 71) A.Terada: *Titanium Jpn.*, **45** (1997), 117.
- 72) H.Hosoda and S.Miyazaki: *High Pressure*, **38** (2001), 651.
- 73) K.Sakurai: *Titanium Jpn.*, **48** (2000), 346.
- 74) S.Soeda: *Titanium Jpn.*, **49** (2001), 90.
- 75) T.Ozawa: *Titanium Jpn.*, **50** (2001), 95.
- 76) T.Yashiki: *The Pipping Technology*, **45** (2003), 50.
- 77) N.Sato: *Titanium Jpn.*, **45** (1997), 111.
- 78) Y.Mitsuya: *Titanium Jpn.*, **45** (1997), 120.
- 79) S.Komatsu: *Titanium Jpn.*, **45** (1997), 114.
- 80) H.Yamaguchi and K.Miki: *Alutopia*, **11** (1987), 41.
- 81) K.Takahashi: *Titanium Jpn.*, **50** (2002), 303.
- 82) M.Kaneko, K.Takahashi, T.Hayashi, I.Muto, K.Tokuno and K.Kimura: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), 833.
- 83) 鈴木敏之, 森口康夫: チタンのおはなし, 日本規格協会, 東京, (2003), 155.
- 84) チタンの世界, 日本チタン協会, 東京, (2000), 10.
- 85) M.Yamada: *Tokushuko*, **45** (1996), 9.
- 86) 松岡一祥: 第73回シンポジウム「チタンの最新技術と商品への展開」予稿集, 軽金属学会, 東京, (2004), 42.
- 87) H.Kotaki: *Titanium Jpn.*, **48** (2000), 20.
- 88) K.Matsuoka: *Titanium Jpn.*, **50** (2002), 109.
- 89) A.Yamamoto: *Titanium Jpn.*, **48** (2000), 130.
- 90) Y.Moriguchi: *Titanium Jpn.*, **48** (2000), 54.
- 91) Y.Moriguchi: *Titanium Jpn.*, **48** (2000), 54.
- 92) F.Torster, J.F.dos Santos, G.Hutt and M.Kocak: Non-Aerospace Applications of Titanium, ed. by F.H.Froes, P.G.Allen and M.Niinomi, TMS, Warrendale, PA, (1998), 181.
- 93) H.Uehara and Y.Ikegami: *Kinzoku*, **73** (2003), 52.
- 94) Z.Chen, D.J.Fray and T.W.Farthing: *Nature*, **407** (2000), 361.
- 95) T.Okabe and T.Uda: *Titanium Jpn.*, **50** (2002), 325.