

令和 3 年 6 月 17 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K11712

研究課題名（和文）製造プロセス簡略化と合金組成領域拡大化による環境対応型の鋳放し使用Ti合金開発

研究課題名（英文）Development of environment-friendly as-cast Ti alloys both by simplifying the manufacturing process and expanding the alloy compositional area

研究代表者

松木 一弘 (Matsugi, Kazuhiro)

広島大学・先進理工系科学研究科(工)・教授

研究者番号：30253115

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：鋳放し状態で高性能型Ti合金開発のため、電子パラメータBoとMdを用い相境界図中で組成を提案した。元素の凝固偏析度合や変形挙動から特性推定して組成提案し、唯一の浮揚溶解・凝固プロセスで組織制御を行った。煩雑後処理の汎用15-3-3-3合金の価格は後処理省略で約40%価格削減が期待できる。合金設計と組織制御で開発鋳放し合金は汎用と同等の特性を有し、35%の省エネルギー効果が得られた。例、Ti-5Cr-5Mn-2.5Zr-2Fe、Ti-10.5Cr-5.4Mn-2.4Zr-1Al合金は降伏応力950MPa、引張強さ1030MPa、破断伸び10%以上、腐食では汎用合金に比べ腐食量が半減した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Ti合金最終コストは、原材料費用を1、鋳造費が0.5、後処理が1.5となり、航空機用途の場合、2次加工費は2と推定でき、後処理簡素化が急務である。しかし単一の鋳造プロセスのみで組織・材質制御までを達成することは、有史以来例をみない。鋳放し状態では元素の凝固偏析、非平衡相の出現、構成相の不安定性、組織構造の不健全性が問題となる。金属学・材料開発が提唱されて以来、高性能化には希少金属元素の合金化と製造プロセスの複雑化で対応してきた。ユビキタス元素多用、製造プロセス簡素化は、製造プロセス原理と合金化学の相関をマルチスケールで解明して理論化すると言う集大成でのみ成就でき、目下の環境保全にも最適である。

研究成果の概要（英文）：In order to develop a high-performance α -type Ti alloys in the as-cast state, the composition was proposed in the phase boundary diagram using the electronic parameters Bo and Md. The compositions were proposed by estimating the characteristics from the degree of solidification segregation and deformation behavior, and the microstructure was controlled by the only CCLM / solidification process. The price of the commercial 15-3-3-3 alloy for complicated post-treatment can be expected to be reduced by about 40% by omitting post-treatment. Developed by alloy design and microstructure control. The as-cast alloy has the same characteristics as the commercial alloy, and an energy saving effect of 35% was obtained. For example, Ti-5Cr-5Mn-2.5Zr-2Fe and Ti-10.5Cr-5.4Mn-2.4Zr-1Al alloys had yield stress of 950MPa, tensile strength of 1030MPa, fracture elongation of 10% or more, and higher corrosion resistance, compared with commercial 15-3-3-3 alloy.

研究分野：材質制御

キーワード：鋳放し使用Ti合金 合金設計 浮揚溶解 合金元素戦略 低コストチタン合金 省エネルギー製造プロセス

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

生体、自動車から宇宙・深海産業へ適用する Ti 合金の開発にも新しい展開が要求されている。例えば輸送機器等に高比強度の Ti 部品を適用すれば、軽量化による炭酸ガス排出削減効果が得られる。その際、希少金属元素戦略に加え製造プロセスを含めた省エネルギー化が、最重要課題となる。合金組成や製造プロセス開発に加え、Ti 部品使用による機器軽量化等の波及効果を含め、環境対応型 Ti 合金開発が繰り返されている。Ti 合金には、室温で結晶構造が稠密六方晶である型、体心立方晶である型、さらにとの混合型の3種がある。中でも幅広く使用されている型 Ti 合金には、希少金属の Ta, W, Nb 等が添加され鑄造の後、鑄塊の組織制御のため複数回の塑性・熱処理加工（後処理と略）を行って高強・靱化を達成している。例えば航空機体で溶接管として実績有る Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al (15-3-3-3 と略) や Ti-13V-3Al-3Cr-2Nb (TUT1A) 合金は、鑄放し鑄塊の後処理として図1に示した複雑な熱加工制御を行い、高エネルギー消費化を招いている¹⁾。

一方、合金組成の決定は経験と勘に頼ることが多く合金開発・実用化には、ほとんどの場合が20年以上を要し非効率である。高性能化のため添加元素を多元化すると組織予測が非常に難しいうえ、構造材料に要求される強度、靱性、耐食性などは相反するものが多いため、特性最適化も極めて困難となる。さらに製造プロセス最適化も経験により蓄積されたもので代替化や一般化は極めて困難であり、解決策が皆無である。

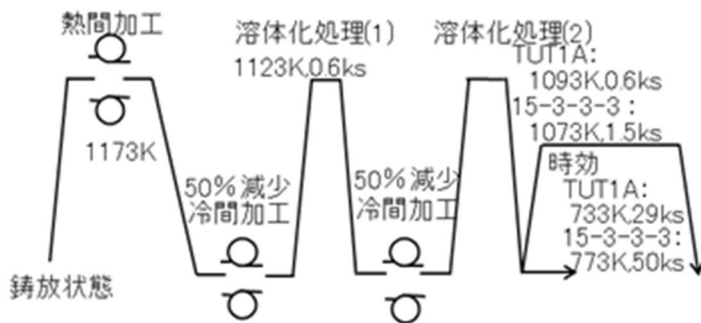


図1 鑄造後の後処理(15-3-3-3, TUT1A 合金)

ここで Ti 合金の最終コストを考えた時、原材料費用を1とすると、鑄造費用が0.5、後処理費用が1.5となり、航空機用途の場合、2次加工費は2と推定できる²⁾。Ti 合金原価に占める割合は、鑄造後の後処理プロセス費用が著しく高価であり、高エネルギー消費のためである。後処理を削減して鑄放し状態で使用する合金開発、つまり製造プロセス簡素化が急務である。しかし単一の鑄造プロセスのみで組織・材質制御までを達成して高性能合金を作製することは、有史以来、例をみない。鑄放し状態では、合金元素の凝固偏析、非平衡相の出現、構成相の不安定性、組織構造の不健全性が問題となる。これを解決するためには凝固・固相変態・金属強化理論等を屈指して多方面から、微視的な立場からもアプローチする必要がある。金属学・材料開発が提唱されて以来、高性能化には希少金属元素の合金化と製造プロセスの複雑化で対応していた事に反し、本申請のユビキタス元素多用、製造プロセス簡素化は、製造プロセス原理と合金化学の相関をマルチスケールで解明することによる研究・理論の集大成でのみ成就すると言え、目下の環境保全に最適である。[文献 1) M. Morinaga et al: Titanium '92, TMS, (1992), p.217., 2) 池田勝彦: 軽金属, 55 (2005), 2, p.9.]

2. 研究の目的

構造材料の初期製造プロセスは、溶解・凝固の鑄塊材を作製する鑄造法である。構造材料としての各種合金は、鑄放し状態で使用されることは無く、特に型 Ti 合金は組織・材質制御のため、複雑な後処理を行い高エネルギー消費化を招いている(例、図1)が、高付加価値の Ti 合金は多大なニーズのため、高価格の欠点は黙認されてきた。しかし、環境対応を考えた時、必ずや Ti 合金製造にも省エネルギープロセスを適用することは必須である。つまり組織・材質制御を達成する手段として、高エネルギー消費の適用を排除し、金属学で培われた各種理論を実操業化へ適用する。第一段階として Ti 合金組成を、今迄に例を見ない新組成領域で選定する。第二段階として、エネルギー効率の良い浮揚溶解・凝固法を使用して鑄塊化と組織・材質制御までを行う。省エネルギープロセス利用の鑄放し Ti 合金開発は、生体、航空宇宙、深海関連産業を大きく発展させていく。合金開発、主として組成の決定は、多大な時間、人力を要して非効率である。一方、Ni, Fe, Al, Zn 基合金で実績ある合金組成の最適化には、図2の両軸に

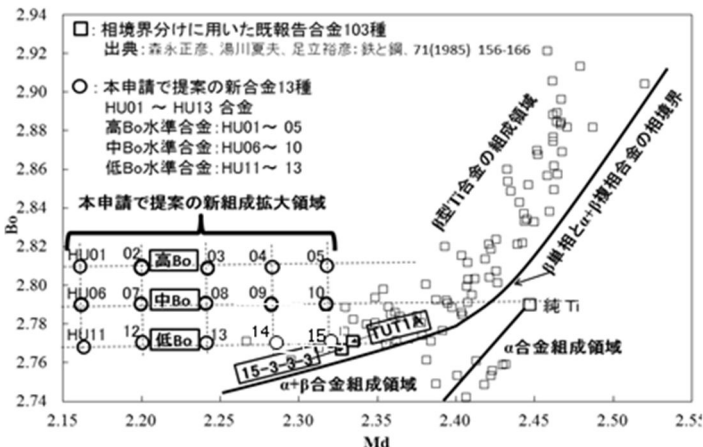


図2 在来合金組成位置¹⁾と新規提案合金の拡大組成領域

と新規提案合金の拡大組成領域

記した電子パラメータの d 軌道エネルギー準位 Md と結合次数 Bo を用いることが有効であると、申請者らは実証してきた。図 2 は、在来の既報告 Ti 合金 103 種の組成位置をプロットし、室温での構成相に準じて 3 種タイプ (β , α , $\alpha+\beta$ 型)に分類したものである¹⁾。在来合金の組成範囲は、Ti - (0~55)Ta - (0~41)Nb - (0~30)Zr - (0~8)Fe - (0~13)Cr - (0~22)V - (0~20)Mo - (0~6)Sn - (0~8)Al - (0~8)Mn である。本図内で 3 タイプ合金を領域別けできた事は、電子パラメータによる多元系状態図の予測が可能であることと一致する。新組成領域とは、図中の印の領域より離れた拡大化領域を扱うことになる。図中の○印の 15 点組成位置が申請のターゲットであり、電子パラメータを使用して迅速かつ正確に合金組成を決定することができる。構成元素は主としてコピキタス元素を選定する。本申請は、Ti 合金を理論設計するため正確・低コスト下で目標性能合金を取得できる。希少金属元素の多用、製造プロセス・後処理の複雑化により達成されてきた、全世界的な合金開発手法に逆行し、コピキタス元素多用と単一鑄造プロセス使用のみでの高性能化は、社会ニーズと合致し画期的である。凝固・固相変態・金属強化・腐食理論等に基づいた特性発現機構と組織をリンクさせ、目標組織が浮揚溶解プロセス因子制御により達成される。マルチスケールの立場から組織特性と諸特性を関連付けることとなる。

3. 研究の方法

(3-1)組成最適化: 図 2 の $Bo-Md$ 図で拡大化された新規組成領域を限定する。鑄放し状態で高性能化を目指すため、在来合金の組成と離れた領域を取り扱う。具体的には 2.32eV 以下の低 Md 領域で Bo 値を 3 水準変化させた 15 点の位置(図中○印, HU-01~HU-15)を候補設計合金の組成位置とする。さらにコピキタス元素を多用する。3 水準の Bo 値とは、純 Ti と同レベルのもの、さらに 0.02 の高値および低値のものである。 Bo 値の一定化により、Ti 中の元素拡散指標から合金元素の凝固偏析度合を推定し、鑄造プロセスの組織制御に備える。一方、 Md 値の効果を見るために、5 水準の等 Md 値を選定して固溶強化度合の指標とする。最終的に Ti-M(合金元素)2 元系ベクトル概念を用い 15 点 (HU-01~15)を目指し、迅速・正確に合金組成が得られる。例、HU10、14 合金は Ti-5.2Cr-5.5Mn-2.2Fe-5.5Zr、Ti-6Cr-5Fe-2Al のような候補となり、コピキタス元素より成る。

(3-2)浮揚溶解・凝固による、鑄塊作製と組織・材質制御: Ti は酸素との親和力が強いので特殊な溶解が必要である。製造プロセスとして唯一利用する浮揚溶解・凝固法は、カルシアをつば溶解、スカル溶解に比べ電気エネルギー効率も良くプロセス因子の最適化が容易なうえ、清浄な溶湯が得られるため諸特性の向上が期待できる。各元素の素材を用いて溶解を開始し 15 種の合金を溶製する。雰囲気ガス種、高周波電源による溶解および浮揚コイルへの出力、出湯・鑄込み法の調整などの手法により鑄塊作製と同時に冷却過程での組織・材質制御を行う。特に、溶湯攪拌後、2 つの高周波電源コイルの出力減少率の最適化で、凝固組織制御が可能となる。

(3-3)鑄放し試料の組織・機械的特性評価: 組織特性を光学・走査・透過型電子顕微鏡により観察し、硬度測定を行い若干の硬度値差を用いて固溶強化度合の差を推定する。さらに x 線回折と併用し構成相の同定を行う。一方、室温で引張試験を行い、機械的特性評価を行うと共に組織特性と相関付ける。15 - 3 - 3 - 3 合金を参照にし、開発目標の引張強さ 1000MPa、伸び 10% が得られるよう組織制御にフィードバックする。

(3-4)組成 - 簡素化製造プロセス間の相関の一般化: 浮揚溶解パラメータ 組成 組織 機械 電子パラメータ関係を一般化し $Bo-Md$ 図中で諸特性の推定を可能とし、全種 Ti 合金の高精度設計に備える。

4. 研究成果

(4-1)組成最適化合金の組織: HU-01 から HU-15 の 15 種の合金を浮揚溶解・凝固させて、鑄放し状態と溶体化処理状態の組織を比較した。結果の一例を図 3 に示す。たとえば、HU-09 および HU-10 合金の組成は、Ti-10.5Cr-5.4Mn-2.4Zr-1Al および Ti-5Cr-5Mn-2.5Zr-2Fe(mol%) である。鑄放し状態の HU-04 および HU-05 合金は共に等軸 粒単相より成り、溶体化処理したものと組織が同等で有り、熱処理の必要性が無いことが示唆された。一方、HU-06、-07 および -08 合金は Md 値が低値であるため、金属間化合物相 ($TiCrMn$ and $TiCr_2$) が生成され、単相領域から外れたものと考えられる。

図 4 に示されるように等軸 粒内の各元素の凝固偏析状態を示す。何れの合金も溶媒元素の Ti の濃密と逆対応に溶質元素が偏析した。ここで、Ti 元素の濃度幅と Ti の平均組成から偏析係数 K を求めた。低 Bo 値の HU-09 合金は高 Bo 値の HU-05 合金より偏析状態が少なく測定された。このことは、純 Ti の Bo 値に近いものほど凝固偏析が少ないということに対応する。また、溶質原子の液体中の拡散係数が効く、つまり実行分配係数が効く、固液界面の局所平衡の成立した部分が問題となる凝固であり、拡散や攪拌などの凝固条件のコントロールが決め手と考えられる。

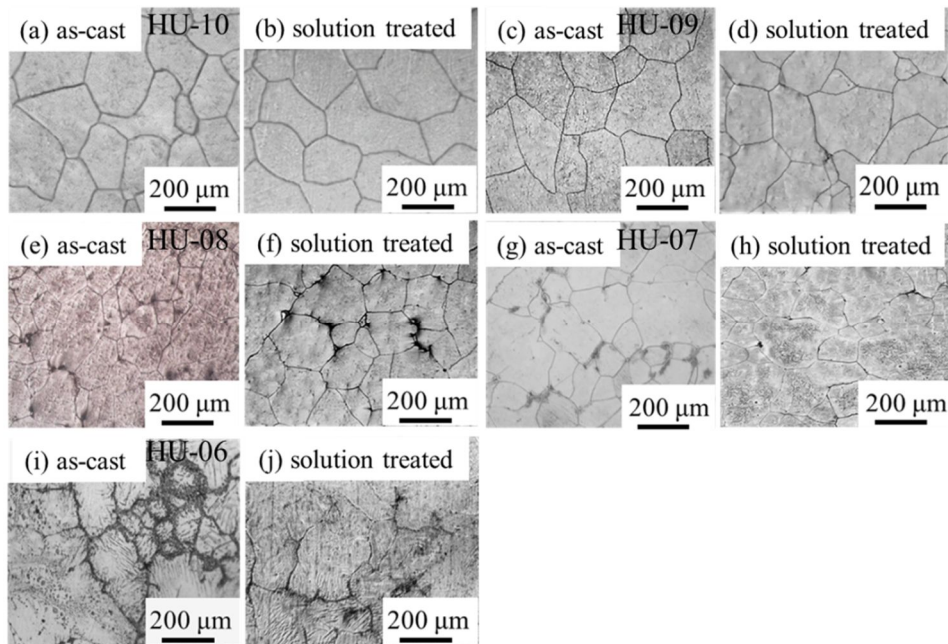


図3 代表的合金（中 Bo 値 2.79, HU-06 ~ -10）の鑄放し状態および溶体化処理状態の組織

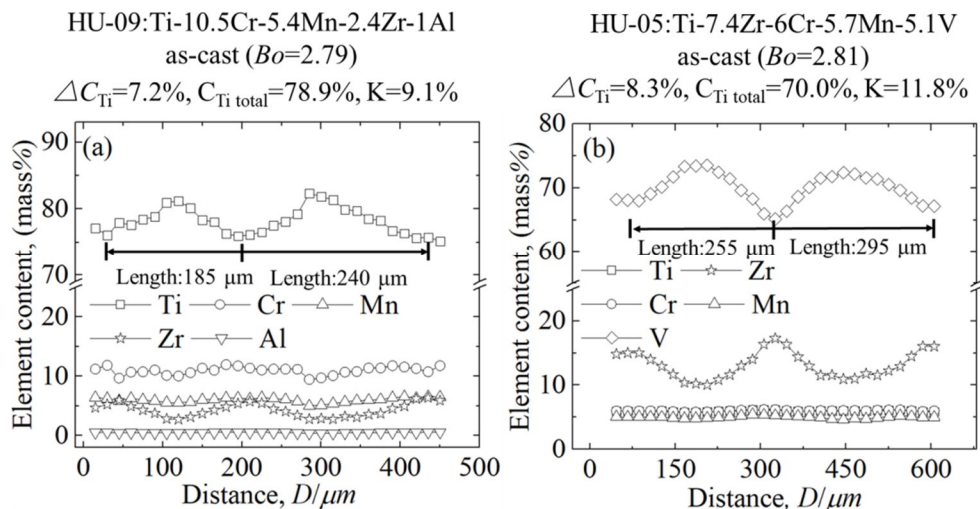


図4 中 Bo 値 2.79 合金 HU-09, および高 Bo 値 2.81 合金 HU-05 の鑄放し状態での偏析状態

(4-2) 組成最適化合金の機械的特性：

図5に中および高 Bo 値合金のピッカース平均硬度値を示す。Bo 値が高くなるにしたがって、平均硬度は上昇した。このことは共有結合の割合を示す Bo 値によって硬度や強度を推定できることと一致する。また、Md 値が大きくなるほど平均硬度値は小さくなり、相境界や固溶体強化度を Md 値を用いて推定できることと一致する。なお、本硬度は 相単体の硬度に加え金属間化合物が生成して複合硬化を示すことにも一致する。また、相安定性が良好である 単相域では、溶体化処理状態と鑄放し状態の硬度がほぼ一致しており、本データからも鑄放し使用の

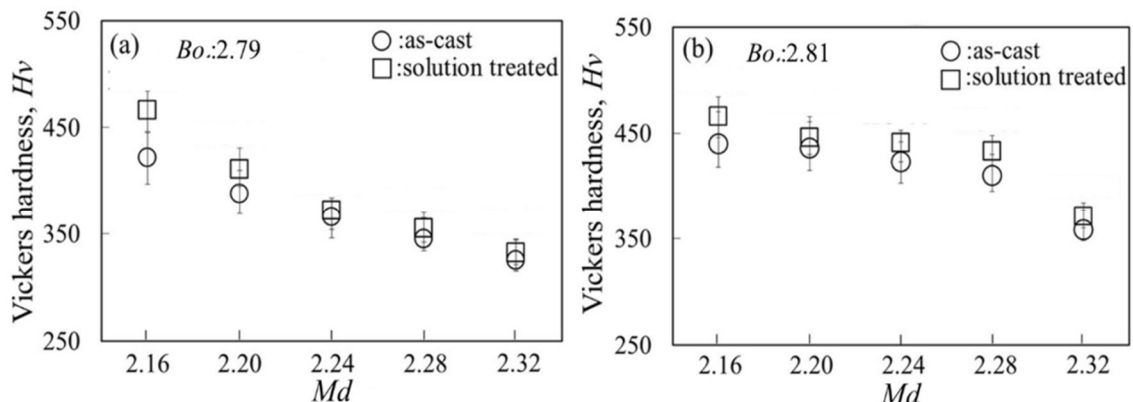


図5 中 Bo 値 2.79 合金, および高 Bo 値 2.81 合金のピッカース硬度

可能性が示唆される。

図6に代表的な合金の応力-ひずみ曲線を示す。単相を示したHU-05および-09合金は典型的なスリップタイプの曲線が示され、初期の開発目標値を満足した。なお、溶体化処理状態と鑄放し状態の曲線挙動はほぼ一致しており、本データからも鑄放し使用の可能性が十分に示唆される。一方、相と金属間化合物相の2相より成るHU-04および-08合金は、弾性領域内での破断が認められ、熱処理状態の有無に関係なく脆い金属間化合物が破壊起因となった。

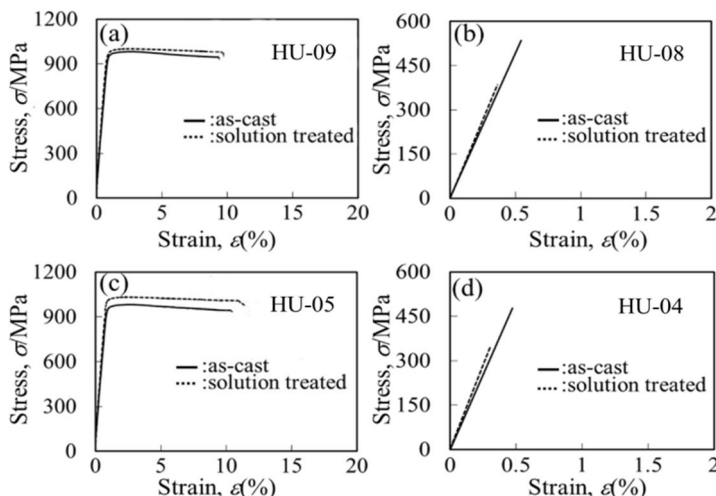


図6中Bo値2.79合金、高Bo値2.81合金の引張試験結果

(4-3)組成 - 簡素化製造プロセス間の相関の一般化: Ti合金組成を、今迄に例を見ない新組成領域で選定した。さらに、エネルギー効率の良い浮揚溶解・凝固法を使用して鑄塊化と組織・材質制御までを行った。これらの結果から、各種特性が良好で高性能な合金は、図7中に示した単相の領域内で設計することで、それらの組成提案ができる。その結果、溶体化処理と同等あるいはそれ以上の機械的特性を示すことができる。つまり、本図を用いると言うことが組成 - 簡素化製造プロセス間の相関の一般化の基本となる。また、特性の良好であったHU-10合金の特性を、我々のこれまでの実験合金³⁾と比較して図8に示す。また、本HU-10合金は、製造コストとして35%もの低減効果を発揮することができた。

Ti合金原価に後処理プロセス費用が著しく、高エネルギー消費のためである。鑄放し状態で使用する合金開発、製造プロセス簡素化が急務である。単一の鑄造プロセスのみで組織・材質制御までを達成して高性能合金を作製することは、有史以来、例をみない。

鑄放し状態では、合金元素の凝固偏析、非平衡相の出現、構成相の不安定性、組織構造の不健全性が問題となる。これを解決するためには凝固・固相変態・金属強化理論等を屈指して多方面から、微視的な立場からもアプローチする。材料開発が提唱されて以来、高性能化には希少金属元素の合金化と製造プロセスの複雑化で対応していた。本シーズのユビキタス元素多用、製造プロセス簡素化は、製造プロセス原理と合金化学の相関をマルチスケールで解明することによる研究・理論の集大成でのみ成就すると言え、目下の環境保全に最適である

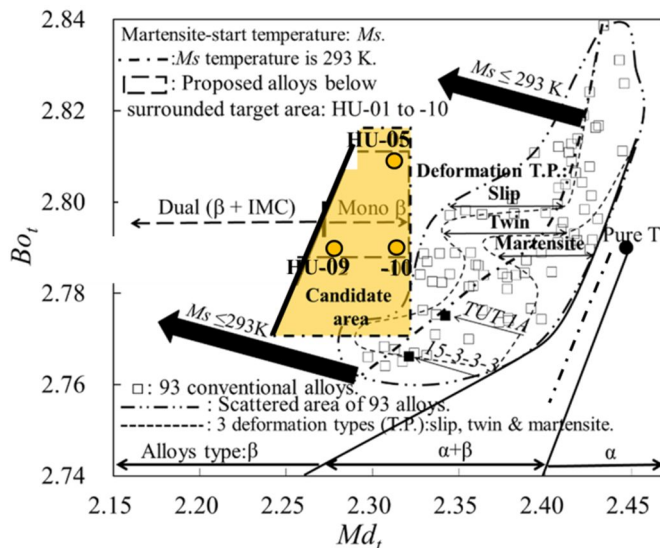


図7 鑄放し適用合金組成の候補域

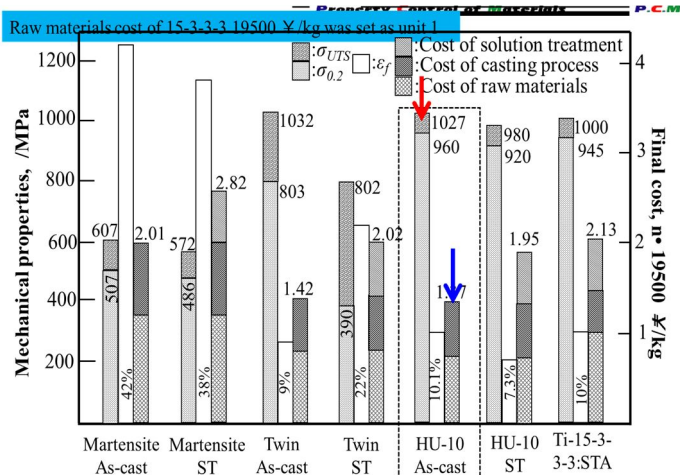


図8 本開発合金(HU-10)と既発表合金の特性比較

[文献 3) Xi-Long Ma, Kazuhiro Matsugi*, Zhe-Feng Xu, Yong-Bum Choi, Ryohei Matsuzaki, Jie Hu, Xin-Gang Liu and Hao Huang, Mater. Trans., 60 (2019)No.11, pp.2426-2434.]

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 5件）

| | |
|---|-------------------------|
| 1. 著者名 Xi-Long Ma, Kazuhiro Matsugi*, Zhe-Feng Xu, Yong-Bum Choi, Ryohei Matsuzaki, Jie Hu, Xin-Gang Liu and Hao Huang | 4. 巻 60 |
| 2. 論文標題 Applicability of as-cast α type titanium alloys proposed in the compositional region with different tensile deformation types | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Mater. Trans. | 6. 最初と最後の頁 2426-2434 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.F-M2019848 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 該当する |
| 1. 著者名 Ma Xi-Long, Matsugi Kazuhiro, Xu Zhe-Feng, Choi Yong-Bum, Matsuzaki Ryohei, Lin Zi-Feng, Liu Xin-Gang, Huang Hao | 4. 巻 61 |
| 2. 論文標題 Possibility of As-Cast Applications on β -Type Titanium Alloys Proposed in the Newly Expanded Area of Bot-Mdt Diagram | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 MATERIALS TRANSACTIONS | 6. 最初と最後の頁 740-749 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.F-M2020803 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 該当する |
| 1. 著者名 Xilong Ma, Kazuhiro Matsugi, Zhefeng Xu, Yongbum Choi, Ye Liu, Jie Hu, Xingang Liu and Hao Huang | 4. 巻 - |
| 2. 論文標題 Optimization of both composition and manufacturing process for β -type titanium alloys and their characterizations | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 Proc. The Tenth Pacific Rim International Conference | 6. 最初と最後の頁 572-579 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 該当する |
| 1. 著者名 Ma Xi-Long, Matsugi Kazuhiro, Xu Zhe-Feng, Choi Yong-Bum, Y.Liu, J. Hu, X.G.Liu, H. Huang | 4. 巻 41 |
| 2. 論文標題 Cold crucible levitation melting of near- α titanium alloys and their characterizations | 5. 発行年 2019年 |
| 3. 雑誌名 日本鑄造工学会中国四国支部会報 | 6. 最初と最後の頁 37-41 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である） | 国際共著 該当する |

| | |
|--|--------------------|
| 1. 著者名 Xi-Long Ma, Kazuhiro Matsugi, Ryohei Matsuzakii, Zhe-Feng Xu, Yong-Bum Choi, Jie Hu, Xin-Gang Liu and Hao Huang. | 4. 巻 172 |
| 2. 論文標題 Possibility of as-cast applications on α -type titanium alloys for energy-saving measures | 5. 発行年 2018年 |
| 3. 雑誌名 Jointly organized by Japan Foundry Engineering Society and Korea Foundry Society | 6. 最初と最後の頁 1, 2 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である) | 国際共著 該当する |

[学会発表] 計3件(うち招待講演 2件/うち国際学会 0件)

| |
|---|
| 1. 発表者名 馬 喜龍、松木 一弘、許 哲峰、崔 龍範 |
| 2. 発表標題 鋳放使用可能なNear- α 型チタン合金の設計と特性評価 |
| 3. 学会等名 広島大学, 産学地域連携センター(招待講演) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 馬 喜龍、松木 一弘、許 哲峰、崔 龍範、劉 燁、劉 剛、黄 浩 |
| 2. 発表標題 型チタン合金の組成と製造プロセスの両最適化と特性評価 |
| 3. 学会等名 日本鋳造工学会, 第174回全国講演大会 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Xilong Ma, Kazuhiro Matsugi, Zhefeng Xu, Yongbum Choi, Ye Liu, Ryohei Matsuzaki and Zifeng Lin |
| 2. 発表標題 Propose of titanium alloys using the Bot-Mdt diagram, and their as-cast applicability |
| 3. 学会等名 鋳物第24委員会, 鋳造プロセス分科会第23回会議(招待講演) |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-----------|---|---|----|
| 研究 分担者 | 崔 龍範 (Choi Yong-Bum) (00457269) | 広島大学・先進理工系科学研究科(工)・准教授 (15401) | |
| 研究 分担者 | 佐々木 元 (Sasaki Gen) (30192595) | 広島大学・先進理工系科学研究科(工)・教授 (15401) | |
| 研究 分担者 | 許 哲峰 (Xu Zhe-Feng) (70620863) | 広島大学・工学研究科・特任助教 (15401) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|