

日本鉄鋼協会チタンフォーラム

「脱炭素社会における高機能チタン材料」
シンポジウム

Tiの新しいプロセス技術・
合金設計

材料の組織と特性部会 「脱炭素社会における高機能チタン材料」 自主フォーラム
「Ti の新しいプロセス技術・合金設計」シンポジウム開催案内

二酸化炭素削減に対してこれまで以上の厳しい目標が設定され、輸送機器の電動化や火力発電からの離脱などの動きが進む事による産業構造の変化が著しくなっています。さらに、戦争や紛争の影響で、原材料の流通の変化や、供給困難など、チタンを取り巻く情勢は、さらに厳しくなっています。このような社会・産業構造の変化に対し、チタンやその合金分野でも、新しい応用分野の探索や、従来産業の変革などが求められています。チタンおよびその合金ができることを模索するため、「脱炭素社会を支える高機能チタン材料」自主フォーラムを設置しました。

鉄鋼協会秋季大会期間中に、チタンおよびチタン合金に関わる新プロセス・合金設計に関わるシンポジウムを開催いたします。新しいプロセスによる機能追加や特性向上、プロセスに適した新しい材料開発と特性向上、従来とは異なる新しい視点による合金設計など、チタン合金の未来を切り拓く研究を進めておられる先生方からご講演をいただき、これからのチタン・チタン合金研究の展開について議論する機会としたいと思います。

1. 日時：2025年9月17日（水） 9:20-11:55

2. 場所：北海道大学 札幌キャンパス 第190回秋季講演大会 会場II（高等教育推進機構3階E305）
〒060-0808 北海道札幌市北区北8条西5丁目
JR線「札幌」駅 北口改札から構内まで徒歩約7分

3. プログラム：

9:20-9:25 開会の挨拶 「脱炭素社会における高機能チタン材料」自主フォーラム座長

東京大学 御手洗容子

座長 東大 大内隆成

9:25-10:00 溶融塩媒体を用いたチタンおよびチタン合金粉末の創製

東北大 朱 鴻民

10:00-10:35 偏析を利用したチタン薄膜の作製プロセス

岩手大 関本 英弘

10:35-10:45 休憩

座長 阪大 趙 研

10:45-11:20 Ti-Zr 合金における組成・構造変調組織の形成

熊本大 木口 賢紀

11:20-11:55 ハイエントロピーミルフィューユ材料の開発・高機能化の可能性

名古屋工大 徳永 透子

溶融塩媒体を用いたチタンおよびチタン合金粉末の創製

東北大学大学院工学研究科

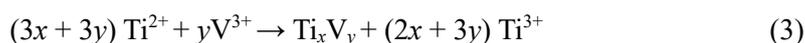
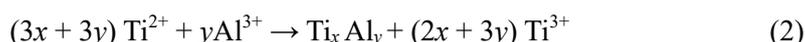
テリゲレ, 盧 鑫, 竹田 修, ○朱 鴻民

粉末冶金はチタンの加工コストを大幅に低減できるが、低コストで高品質な粉末の製造が前提である。現在、チタンおよびその合金の粉末製造法としては各種のアトマイズ法やHDH法があるが、製造コストに問題が残る。著者らは溶融塩を媒体にして、チタンおよびその合金粉末の新しい製造法を開発してきた(1-4)。本講演ではチタンイオンのシャトル反応を利用した粉末製造法と電気化学還元法でチタン合金、化合物を粉末合成した事例について紹介する。

殆どの塩化物溶融塩において、チタンイオン Ti^{2+} と Ti^{3+} が共存し、次のような不均化反応が成立する。

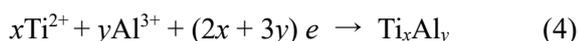


チタンイオンが存在する溶融塩にスポンジチタンのようなチタン金属バルクを入れると、上の不均化反応と均化反応が繰り返し起こり、このシャトルで Ti バルクが微粉末に変換される。同じ浴に Al^{3+} および V^{3+} イオンが存在すると次のような析出反応が起こり、合金あるいは化合物の微粉末が形成する。



反応条件を制御することによって、均一組の微粉末が直接得られる。

一方、電気化学（電解）反応で、 Ti^{2+} と Al^{3+} を同時に還元することにより、陰極で合金あるいは化合物の粉末が得られる。



1. X. Lu, T. Ono, O. Takeda and H. Zhu, Production of Fine Titanium Powder from Titanium Sponge by the Shuttle of the Disproportionation Reaction in Molten NaCl-KCl, *Mater. Trans.*, **60** (2019), 405-410.
2. T. Terigele, S. Wang, J. Xiao, W. Ding, H. Jiang, X. Lu, O. Takeda, H. Zhu, Synthesis of Ti-Al Intermetallic Compound Fine Powder Using Shuttle Reactions of Titanium Ions in the Molten Salt, *J. Sustain. Metall.*, **10** (2024). 267-277.
3. S. Wang, X. Lu, O. Takeda and H. Zhu, Direct Synthesis of Ti-Al Compound Powders by Electrolysis in Molten LiCl-KCl, *J. Electrochem. Soc.*, **171** (2024), 102507.
4. C. Du, J. Xiao, B. Zhang, H. Zhu, Facile synthesis of fine Ti-Al intermetallic compound powders via sodiothermic reduction in molten $CaCl_2$, *Intermetal.*, **129** (2021), 107038.

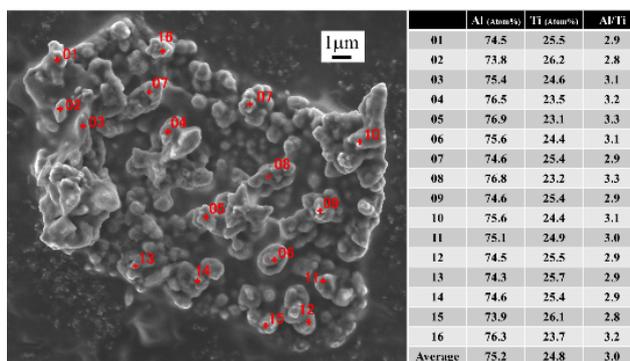


Fig.1 EDX result of fine Ti-Al intermetallic compound powders synthesized through disproportionation reaction at 500°C in molten LiCl-KCl.

偏析を利用したチタン薄膜の作製プロセス

岩手大学 関本 英弘

緒言

金属チタン(Ti)およびその合金は、比強度が高く、耐食性・耐熱性に優れた金属であり、航空機産業や化学工業、海洋土木などで使用されてきた。また、Ti は軽量化による輸送機器の省エネルギー化や、耐食性が重要な建材の長寿命化などに有用であるため、潜在的に高い需要があると考えられている。しかし、Ti は製錬や溶融・加工に高いコストを必要とするため、高価な金属と認識されており、これが Ti の利用拡大の制限となっている。したがって、Ti は製錬・溶融・加工の各工程で低コスト化につながる技術革新が求められている。

Ti の展伸材は、現在、Kroll 法で製造されたスポンジ Ti を真空アーク溶融法によって溶融してインゴットとし、これを圧延して製造されている。このうち、溶融と加工で全体のコストの 2/3 程度を占める。そこで本研究では、Ti の溶融・圧延コストの低減を目指し、界面反応と偏析を利用した Ti 薄膜の作製プロセスについて検討した。本講演では、チタン薄膜生成の原理および薄膜作製試験から推定されるチタン薄膜の生成メカニズムについて報告する。

原理

図 1 に、溶融塩と液体 Ce を用いて Ti 薄膜を作製するフローを示す。Ce より比重の小さな溶融塩と液体 Ce を温度 1000 °C 程度において静置すると、上下に分離する。溶融塩に Ti 塩を投入すると、溶解して Ti イオンを形成する。溶融塩中の Ti イオンは、溶融塩 / 液体 Ce 界面で Ce によって還元される。Ti は液体 Ce に対して約 3.5%の溶解度をもつので、Ce-Ti 合金が生成する。Ce-Ti 合金を温度 900 °C 程度まで冷却すると、過飽和となった Ti が比重差によって Ce 界面で偏析して、膜状に成長する。類似の原理による薄膜生成現象として、鉛製錬炉で炉内の酸素ポテンシャルが下がりすぎた際に、溶融鉛とスラグとの間に鉄の膜が生成することが知られており、ある程度の薄板の製造プロセスにつながる可能性が期待できる。

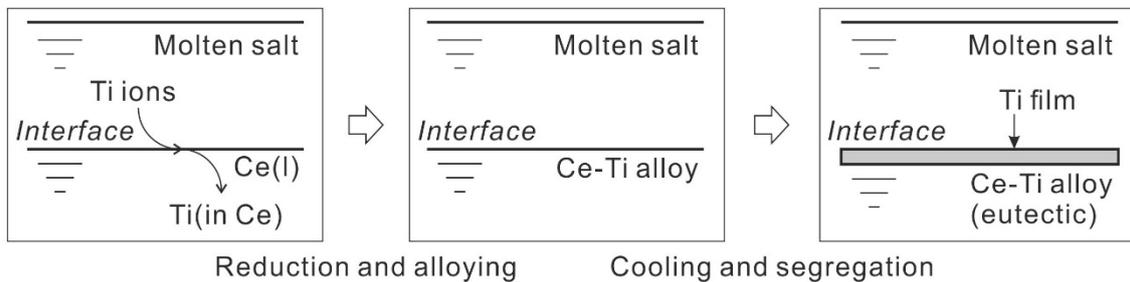


図 1 溶融塩 / 液体 Ce 界面におけるチタン薄膜の生成フロー

薄膜作製試験と結果

アルゴングローブボックス内に設置した小型の電気炉で、LiF, Li_2TiF_6 , Ce を用いて、温度や反応時間、偏析時間をパラメータとして種々の条件で薄膜作製試験を実施した。ルツボには Mo, BN, Y_2O_3 を用いたが、BN でコーティングした Mo ルツボで比較的良好な結果が得られた。図 2 に、結果の一例として、温度 1000 °C で 9 h 反応させた後、温度 900 °C で 9 h 偏析した試料の断面の反射電子像および同視野における Ti, Ce, O, F の分布を示す。LiF 系溶融塩相と Ce 相との界面に厚さ 10 μm 程度の Ti 薄膜が生成したことを確認できた。一連の実験の結果、Ti 薄膜の膜厚に対する影響は、偏析時間が最も大きいことがわかった。また、Mo は Ti 析出の核生成サイトになりやすいことや、過剰な Li_2TiF_6 の投入は CeOF の生成を引き起こすことが示唆される結果が得られた。

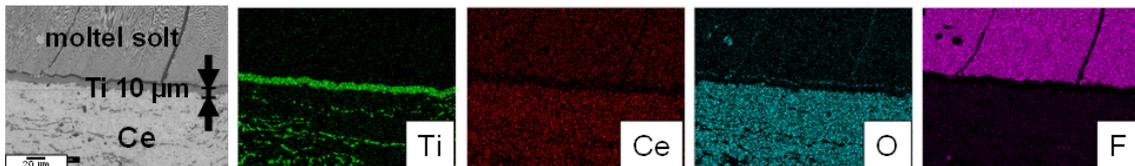


図 2 試料断面の反射電子像および元素マッピング図(反応温度 900 °C, 反応時間 9 h, 反応温度 1000 °C, 偏析温度, 偏析時間 9 h)

Ti-Zr 合金における組成・構造変調組織の形成

熊本大学 MRC 木口賢紀

【緒言】河村らによって Mg 合金で見出された長周期積層構造は、軟質層と硬質層が交互に配列しており、圧縮応力によりキンク変形による強化を発現する[1]。Mg 合金における長周期積層構造とは本質的に異なる構造であるが、近年 Ti 合金においても江村らによる Ti-Mo 合金や Ti-Cr 合金の加工熱処理[2]、徳永・萩原らによる Ti-Au 合金の共析変態[3] を利用した材料プロセスにより積層構造の形成が報告されている。我々のグループでは、全率固溶型の Ti-35Zr(at.%)合金を β 単相温度域から室温まで 50°C/h の速度で徐冷することによって、従来報告されているラメラ組織とは異なり、Zr-rich 層と Zr-lean 層が交互に配列した濃度変調を有する層状組織の形成を見出した[4]。両層ともに Ti/Zr 比が異なる α/α' 相で構成された組成変調型の積層組織の形成を見出した。しかし、Zr は中性元素であるため室温では β 相を保持することが困難であった。そこで、 β 安定化元素の添加により二相温度域で β 相の Zr-rich 層を室温でも安定化することによって、 α/β が交互に配列した積層構造の形成が可能になった。本講演では、Ti-35Zr(at.%)合金における組成変調型・構造変調型の積層組織の形成メカニズムについて報告する。

【実験方法】高純度 Ti(99.995%)と純 Zr(98%)を原料として非消耗電極アーク溶解炉で溶製した。得られたインゴットは、真空炉内で 1000°C、2h の熱処理後に 50°C/h で炉冷を開始した。炉冷過程の種々の到達温度にて急冷処理を施すことで微細組織を制御した。得られた試料の微細組織は OM, SEM, TEM により評価した。

【結果】Fig. 1(a)-(c)は、各温度から急冷した試料の SEM 像および EDS マップの結果を示している[4]。 β 相温度域から急冷した 700°C 材では特徴的な組織や組成分布は観察されなかった。一方、 $\alpha+\beta$ 相温度域から急冷した 650°C 材では特定の方向に Zr-lean 領域（暗い領域）が成長し、その間に Zr-rich 領域（明るい領域）が存在していた。また、 α 相温度域から急冷した 600°C 材では約 5 μ m の周期で組成変調組織が形成され、650°C 材とは異なる組織を呈した。従って、 $\alpha+\beta$ 相温度域にて $\alpha_{Zr-lean}/\alpha_{Zr-rich}$ 層状配列に繋がる初期組織が形成していることが明らかになった。Fig. 1(d), (e)は、650°C 材に対する SEM-EBSD 観察の結果を示している[4]。全ての組織は hcp 構造と同定され、一方向に成長した Zr-lean 領域は特定の方位を有していることが分かった。また、Zr-rich 領域では微細な組織が形成しており、ランダム配向であることが分かった。この領域内は均一な組成であったことから α' 相であると考えられ、650°C では β 相であったと推測される。従って、徐冷過程の $\alpha+\beta$ 相温度域にて β 相中に α 相が整合的な方位関係を保ちながら核生成・成長することで、組成変調組織が形成しているものと示唆された。以上は、 α/α' 型の組成変調型の層状組織である。また、急冷せずに室温まで徐冷すると、Ti/Zr 比の異なる $\alpha_{Zr-lean}/\alpha_{Zr-rich}$ の積層組織となる。次に、 α_{rich} 層を室温まで β 層のまま安定化させるため、安定化元素 Fe, V, Nb のうちの一種類を添加した合金を溶製し、SEM-EBSD 測定を行った

[5]。ここでも Zr-rich 層と Zr-lean 層が交互に配列した層状組織が形成された。 β 安定化元素は二相温度域で β 相だった Zr-rich 層に濃化した。Phase マップより Zr-lean 層と Zr-rich 層の結晶相はそれぞれ α 相と β 相であり、濃度変調と構造変調が同期した層状組織を形成している。これは、 β 安定化元素が Zr-rich 層へ固溶し、 β 相が室温で安定化したためと考えられる。

【参考文献】

- [1] Y. Kawamura, Mater. Trans., 42 (2001) 1172–1176.
- [2] S. Emura, までりあ, 61 (2022) 576–578.
- [3] 米村拓哉, 第 147 回軽金属学会大会講演概要, (2024) 15–16.
- [4] T. Shiraishi, Mater. Trans., 66 (2025) 600–607.
- [5] 森園明凱, 日本金属学会春季講演大会概要 (2025).

【謝辞】本研究は、日本チタン協会, JKA, 谷川熱技術振興基金, 稲森財団, 科研費(25K01531)の助成を受け、永井直久氏, 武田梨花氏, 森園明凱氏, 白石貴久博士により実施された。ここに謝意を表す。

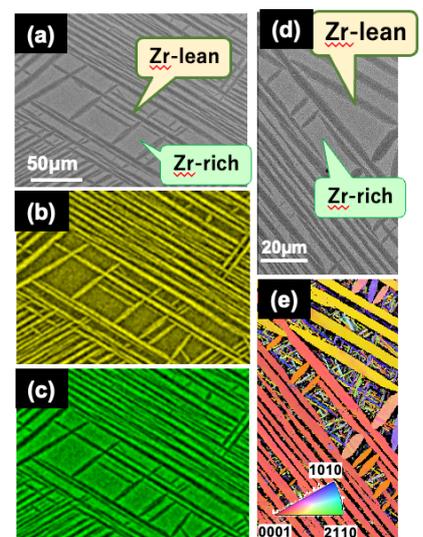


Fig. 1 (a)(d) SEM images and EDS mappings of (b), (c), and orientation map of Ti-35Zr alloys.

ハイエントロピーミルフィーユ材料の開発・高機能化の可能性

名古屋工業大学¹, 名古屋工業大学 (現 (株)アイシン)², 大阪大学³

徳永 透子¹, 中田 龍之介², 萩原 幸司^{1,3}

近年, 高い耐熱性と優れた力学特性を示すハイエントロピー合金が注目されている. 一方, キンク帯の形成により強化する「ミルフィーユ材料」が高強度・高延性を両立する材料として注目を集めている. ミルフィーユ材料は板状の硬質層と軟質層が配向した交互積層構造をとり, キンク帯の導入により極めて顕著な加工硬化現象 (キンク強化) を示す. 本研究では, 新たな高強度高延性を有する軽量材料の開発を目指し, これら2つの概念を組み合わせたハイエントロピーミルフィーユ材料の開発, 高機能化を目指した.

本来の定義ではハイエントロピー合金は単相であるため, 複相構造である「ミルフィーユ材料」に当てはまることはない. しかし近年, ハイエントロピー合金の概念拡張に伴い, 複相構造を有する「共晶型ハイエントロピー合金」に関する研究が報告されつつある. 本研究では, この共晶ハイエントロピー合金とその組織配向化によるミルフィーユ化を試み, 両者の利点を最大限に活用することを試みた.

本研究では, 主要な構成元素の一つとして軽量性, 強度に優れる Ti を選択した. 母合金の作製にはアーク溶解を行い, 組織の配向化を狙ったミルフィーユ組織配向制御にはブリッジマン法を用いた一方向性凝固 (Directional Solidification: DS) 処理を行った. 作製した試料に対して, 荷重軸を結晶の成長方向に対して平行方向 (0°方位) と 45°傾けた方位 (45°方位) の2方位とし, 室温~800°Cまでの温度域で圧縮試験を行った. 光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy: SEM) による組織観察, XRD (X-Ray diffraction) による構造解析, EBSD (Electron BackScatter Diffraction) 法を用いた結晶方位解析を行い, 塑性変形機構について検討した.

本研究では, BCC ミディウムエントロピー合金への元素添加, Ti 基共晶合金への元素添加によるハイエントロピー化という2種類のアプローチでの Ti 基複相ハイエントロピーミルフィーユ材料の開発を試みた. また, Ti を含まない共晶ハイエントロピー合金に対してミルフィーユ組織制御を試みることで, ハイエントロピー合金のミルフィーユ組織制御, それに伴う機械的特性向上の可能性について検討した.

ラメラ組織を有する Al-Ti-Ni-V 系合金への Cr や Nb の添加によるハイエントロピー化を試みたところ, ラメラ組織を維持したまま元素添加が可能であった. しかしながら, この合金に対して DS 処理を行ったところ, 組織は配向せずミルフィーユ組織制御は困難であった. 一方, Ti を含む BCC ミディウムエントロピー合金への元素添加においては, Ni, Co, Fe を添加することで, BCC 単相合金と比較して高い強度を有する2相組織を得ることに成功した. さらに, TiFeCoMnNi 系合金においては, 過去にキンク帯が形成した Mg 基 LPSO 相と類似の板状組織が形成し, 圧縮変形によるキンク帯の導入が可能であった. またその組織制御から板状結晶粒のアスペクト比がキンク帯の形成挙動制御に有効であることが示唆された. 現在は, 得られた知見から高エントロピー合金の組織制御およびその配向制御への指針を得るべく検討を進めている.