

技術論文

スポンジチタン直接圧延による工業用純チタン薄板の製造技術開発

Development of Manufacturing Technology of Commercially Pure Titanium Sheets by Titanium Sponge Direct Rolling Process

奥井利行*
Toshiyuki OKUI

白井善久
Yoshihisa SHIRAI

抄 録

チタン展伸材の製造プロセスの生産性向上のために、溶解・鍛造工程を省略したスポンジチタン直接圧延法の開発を行った。スポンジチタンを圧縮成形したブリケットを用いてチタン梱包体を製作し、それを圧延してチタン板の評価を行った。基礎試験により本開発の基本的な考え方が妥当であることを確認した後、梱包体の構造・施工方法の適正化や高品質スポンジチタンの使用により、実用サイズの厚さの大型梱包体から形状が良好で割れない厚板や、溶解工程を経て製造された JIS1 種薄板と同等の引張特性および成形性を有する幅 250mm 程度の薄板コイルを得ることができた。

Abstract

We have developed “Titanium Sponge Direct Rolling Method” to improve productivity in the manufacturing process of titanium mill products. This process eliminates the melting and forging steps required in conventional processes. Titanium packages were prepared from titanium briquettes obtained from press-formed titanium sponge. Titanium plates and thin sheet coils produced in the rolling process were evaluated. As a result of verification phase, it was confirmed that the basic principles of this process were appropriate. In addition, by optimizing structure and construction method of the package and improving high-quality titanium sponge, we were able to obtain well-shaped, crack-free titanium plates and titanium thin sheet coils with the width of 250 mm from practical size titanium packages. Resulting thin sheet coils have tensile properties and formability comparable to (JIS Class 1) titanium sheets manufactured by the conventional melting process.

1. 緒 言

チタンは耐食性に優れた金属であり、チタン合金は構造用金属材料のなかで比強度（強度／密度）が最も優れている。これらの特性を活かして、工業用純チタンは海水など腐食媒体と接する熱交換器、海洋構造物、化学プラントの反応層や蒸留塔などに、チタン合金は航空・宇宙分野のジェットエンジンや脚などの部品に使われている^{1,3)}。また、これらチタン材を有効に活用することにより、自動車など輸送機器の燃費が向上し、エネルギー消費量と CO₂ 排出量の削減が期待される。

しかしながら、チタン展伸材の国内年間出荷量は 2 万 ton にも満たない（2019 年チタン展伸材出荷量 16303 ton, 日本チタン協会⁴⁾）。鉄鋼やアルミニウムに比べると、工業用純チタンやチタン合金などチタン材の使用量（生産量）

は少なく、自動車などの陸上輸送機器への適用もほとんどない状態で、世の中に十分普及しているとは言えない。

このように優れた特性を有するチタン材が世の中に十分普及していない主な理由はコストである。チタンは、酸素との親和力が強いので、原料であるチタン鉱石（酸化チタン）を直接還元してチタン金属を得ることが難しい。そのため代表的なチタン製錬法であるクロール法では、鉱石を一旦チタン塩化物（TiCl₄）とした後、Mg で還元することでスポンジチタン（空隙の多い塊状のチタン金属）を製造している^{5,6)}。また、熔融したチタンは Al₂O₃、SiO₂ などの耐火物と著しく反応するため、その熔融状態を保持できる実用的な容器がない。このため、チタン材の溶解や casting は、鉄鋼やアルミニウムで行われている効率的な連続 casting ではなく、多量の電力が必要なバッチ式の特殊な溶解 casting 法（真空アーク溶解、電子ビーム溶解など）が用いられている。

* 鉄鋼研究所 材料信頼性研究部 チタン・ステンレス研究室 主席研究員 工博 新潟県上越市港町 2-12-1 〒942-8510

上述のように、チタン金属を得るためには多大なエネルギーを要し、その製造プロセスが原料、製錬（塩化、還元）、溶解、鍛造、圧延、熱処理と複雑で多くの工程にわたるために、リードタイムが長く、製造コストが高くなるとともに、CO₂排出量も多くなっている。

チタン材の利用を促進するためには、チタン製錬やチタン材製造プロセスの生産性を向上させて、そのコストを低減することが必要となる。これら課題に対処する技術として、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）では、“革新的新構造材料等研究開発”において“チタン薄板の革新的低コスト化技術開発”を取り上げ、新構造材料技術研究組合（ISMA）のもとで実施した⁷⁹⁾。現行のスポンジチタン製造法（クロール法）における不純物元素の汚染を低減する“高品質スポンジチタン高効率製造プロセス技術の開発”および、現行のクロール法とは異なる新しい製錬技術によりチタン鉱石を金属チタン化する“チタン新製錬技術開発”を東邦チタニウム(株)（ISMA 茅ヶ崎分室）が行い、現行プロセスから溶解・鍛造工程の省略を図り、スポンジチタンを直接圧延してチタン薄板を得る“高効率チタン薄板製造技術開発”を日本製鉄(株)（ISMA 富津分室）が行った。同時に、チタン製錬からチタン材製造プロセスまで一貫での大幅なCO₂排出量削減を目指している。

本報では、日本製鉄（ISMA 富津分室）が実施した“高効率チタン薄板製造技術開発”を中心に、スポンジチタン直接圧延法による工業用純チタン薄板の開発状況について紹介する。

2. 開発の概念

“チタン薄板の革新的低コスト化技術開発”の基本概念を図1¹⁰⁾に示す。“高効率チタン薄板製造技術開発”は、図1の右側に示すように、チタン材の溶解・鍛造工程を省略し、原料であるスポンジチタンを直接圧延、熱処理して薄板を製造する方法（以下、スポンジチタン直接圧延法）の開発である。この溶解・鍛造工程を省略することにより、リードタイムの短縮やチタン材のコスト低減とともに、電力消費量の抑制によりCO₂排出量の低減にも寄与できる。スポンジチタンを圧縮成形してブリケットとし、そのブリ

ケットを梱包材（チタン板）で組立てたチタン箱の中に入れてチタン梱包体とする。チタン梱包体は、熱間圧延（以下、熱延）用の素材（スラブ）となる。以降の工程は、現行のチタン薄板の製造工程と同様、熱延、酸化層除去、冷間圧延（以下、冷延）、熱処理を行ってチタン薄板とする。この圧延において、梱包体の梱包材と内部のブリケットとは拡散接合して一体化し、1枚の板になる。

スポンジチタン直接圧延法では溶解工程を省略するため、スポンジチタンに含まれる元素（O、Fe など）を均一に分散させるのが難しい。また、クロール法で製造されたスポンジチタン中に僅かに残留するMgCl₂（以下、残留MgCl₂）は、密閉された梱包体の内部に残る。このため、スポンジチタン直接圧延法で用いるスポンジチタンには均質で、残留MgCl₂が少ないことが求められる。このようなスポンジチタンは現行クロール法でも少量であれば製造できているが、これを工業的に使用するにはコストが見合わない。そこで、均質で残留MgCl₂の少ない原料チタンを、現行コスト以下で量産できる製造方法を開発する必要がある（図1の左側）。そこで、現行クロール法の改善を“高品質スポンジチタン高効率製造プロセス技術の開発”で、クロール法とは異なる新しい製錬法の開発を“チタン新製錬技術開発”で、いずれも東邦チタニウム（ISMA 茅ヶ崎分室）が担当して行った。

3. 基本特性の調査

スポンジチタン直接圧延法の開発は、現行のクロール法で製造された不純物レベルの異なるスポンジチタンを原料として、実験室規模でチタン薄板を試作しその評価を行った。

3.1 試験方法

熱延素材となるチタン梱包体は、現行のクロール法で製造された種々の成分の汎用スポンジチタンを用い、試験時の取り扱いやすさを考慮して、厚さ75mm、重量が3～4kgとなるように試作した（以下、小型梱包体）。スポンジチタンは圧縮成形してブリケットとした後、適切な大きさに切断して、梱包材であるチタン板で構成されたチタン箱の中に充填した。梱包体は、チタン板（梱包材）で蓋をし

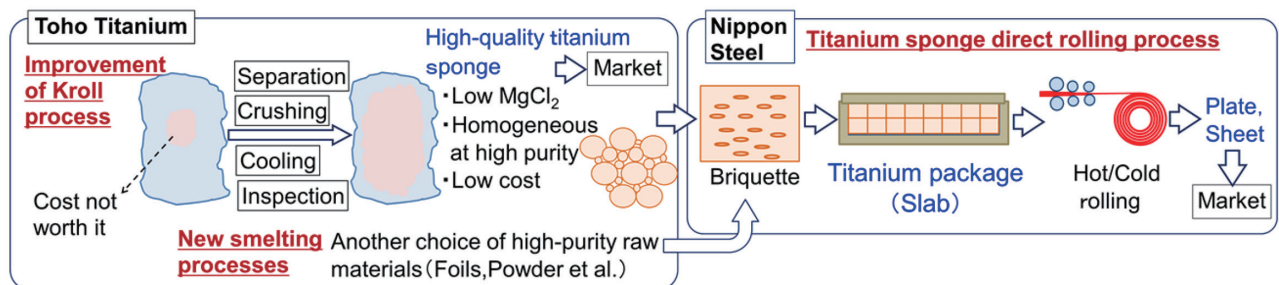


図1 “チタン薄板の革新的低コスト化技術開発”の基本概念¹⁰⁾
Fundamental concept of “Development of innovative low-cost manufacturing processes of titanium sheet”¹⁰⁾

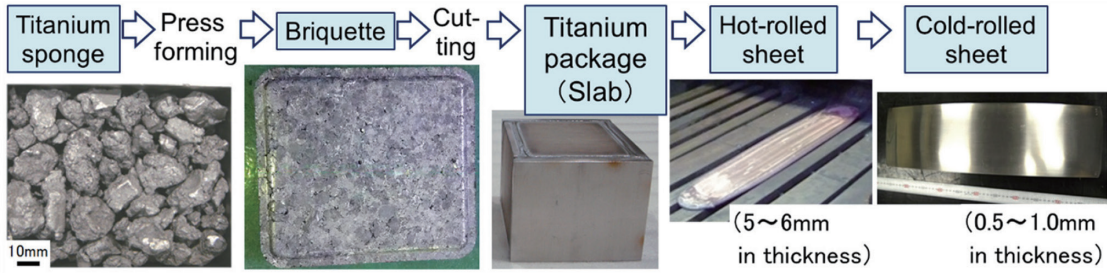


図2 チタン冷延板の試作工程と試作材の外観¹¹⁾
Fabricating process of titanium cold-rolled sheet in the laboratory, and appearance of trial materials¹¹⁾

て内部を真空にした後、密閉した。小型梱包体は加熱して熱延を行い、表面のスケールを除去後、冷延して厚さ0.5～1.0mmの冷延板とした。これらの試作工程を図2¹¹⁾に示す。

冷延板は熱処理の後、長さ定常部の幅中央付近から引張方向が圧延方向となるように、JIS13号Bハーフ試験片(平行部長さ30mm)を採取した。この試験片は、初期ひずみ速度= $6.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (降伏点まで)、 $5.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (降伏点以降)にて室温で引張試験を実施した。

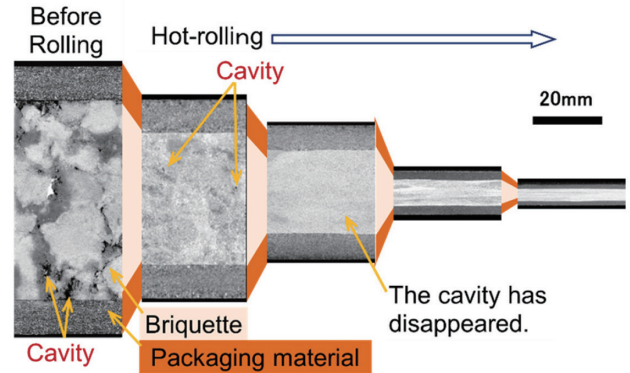


図3 熱延による厚さ断面のマクロ組織の推移
Structural transition of thickness cross section by hot-rolling

3.2 圧延結果

チタン梱包体の構造や、製作方法、圧延条件が適正になるように検討した結果、熱延前の加熱時や熱延中に割れや膨れなどの欠陥が生じることはなかった。また、冷延中に割れが発生することはなかった。このように、小型梱包体から形状の良好な熱延板や冷延板が得られた。

3.3 空隙(気孔)と組織

スポンジチタンを圧縮成形したままのブリケットには多くの空隙がある。そこで熱延途中で採取した熱延板断面のマクロ組織を観察し、この空隙が減少する様子を観察した。結果を図3に示す。梱包材とブリケットは圧延の進行とともに一体化して、梱包材とブリケットとのすき間やブリケット内の空隙は圧着している。熱延板や冷延板の断面を樹脂で埋め込み後、研磨して詳細に観察すると、小さな穴となった気孔が認められたものの、チタン梱包体の製造条件や圧延条件を適正に調整した結果、冷延板断面の気孔の面積割合を0.2%未満にすることができた。

この冷延板は、さらに適切な焼鈍を施すことにより、溶解工程を経て製造した現行のチタン薄板と同じ金属組織(等軸 α 粒)が得られた。

3.4 引張特性

気孔の面積割合が0.2%未満である厚さ0.5～1.0mmの冷延焼鈍板を引張試験した結果を図4¹⁰⁾に示す。また比較として、溶解工程を経たスラブから同様に試作したJIS1種冷延焼鈍板(以下、現行材と称す)の引張特性を合わせて示す(◆)。残留 MgCl_2 を含む汎用のスポンジチタンから試

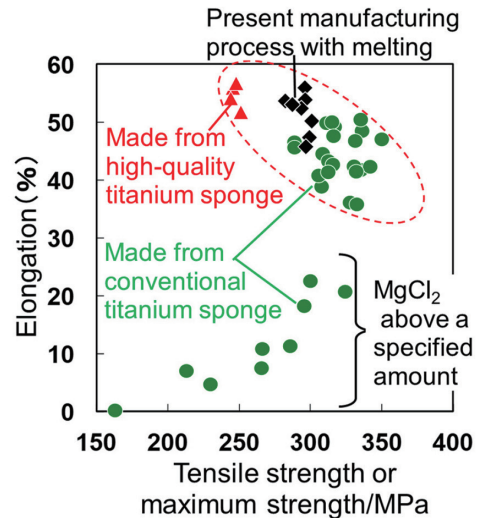


図4 試作した冷延焼鈍チタン板の引張特性¹⁰⁾
Tensile properties of final annealed titanium sheets¹⁰⁾

作した冷延焼鈍板は平均の酸素濃度がやや高く、引張特性は現行材よりも高強度・低延性の傾向にあるが、大半において強度-延性バランスは現行材と同等である(●)。ところが、この強度-延性バランスよりも大きく逸脱した低延性の試料がある。これらの試験片では破面観察やその断面の元素分析から、破面の一部に集積した MgCl_2 が見つかった。一方で、残留 MgCl_2 が所定量未満の高品質スポンジチタンから試作した冷延焼鈍板は平均の酸素濃度が低いため、その引張特性はやや低強度・高延性の傾向にあって、

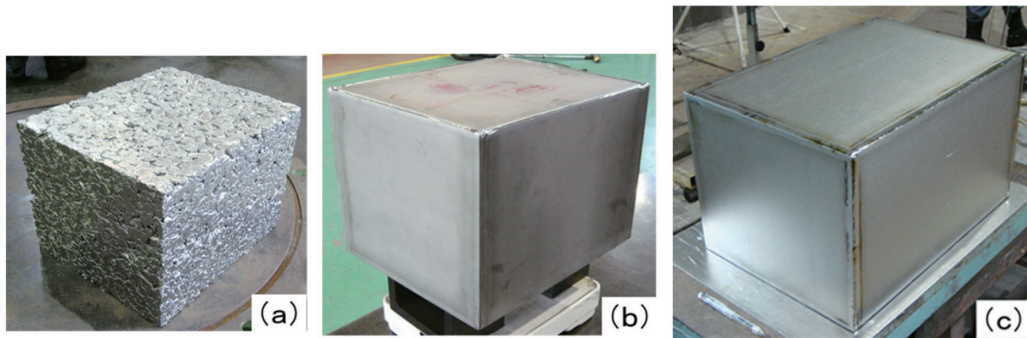


図5 試作したチタンブリケットと大型梱包体の外観
 (a) 直方体ブリケット¹²⁾, (b) 大型梱包体¹²⁾ (重量約 76kg), (c) 大型梱包体 (約 156kg)
 Appearance of practical size briquette and titanium packages
 (a) Rectangular briquette¹²⁾, (b) Package¹²⁾ (76 kg in weight), (c) Package (156 kg in weight)

現行材とほぼ同程度の強度-延性バランスを示し、低延性の試料は確認されない(▲)。

このように、 $MgCl_2$ が所定量未満の高品質スポンジチタンを用いることにより、現行材と同等の引張特性が安定して得られることがわかった。上記 3.3 の結果と合わせて、スポンジチタン直接圧延法で試作した冷延焼鈍板は、溶解工程を経て製造された通常のチタン薄板とほぼ同等であることを確認できた。

4. 大型梱包体による薄板コイルの試作

上記の基本特性調査から得られた結果に基づき、また ISMA 茅ヶ崎分室(東邦チタニウム)で開発した高品質スポンジチタンを用いて、チタン梱包体を実験室規模でより大型化して熱延試験を行い、チタン薄板コイルを試作した。同時に、工業化の際の課題を抽出してその対策を検討した。

4.1 大型梱包体の熱延試験

梱包体の大型化に際し、スポンジチタンを圧縮成形したブリケットは、直方体形状の専用金型を用いて、実用サイズである厚さ 200mm 以上の大きさで製作した。圧縮成形条件を適正化することにより、角欠けのない形状の良好なブリケットが得られた(図 5 (a)¹²⁾。

チタン梱包体の大きさは、試験時の取り扱い方法を改良しつつ、その厚さを小型サイズの 75mm から中型サイズの 120~180mm, 大型サイズの 220mm 以上と順次大きくした。厚さ 250mm の梱包体(図 5 (b)¹²⁾には直方体ブリケット 1 個を、厚さ 279mm の梱包体(図 5 (c))には 2 個を充填している。小型~中型梱包体製作時の知見を活かすことにより、実用サイズの厚さの大型梱包体を製作するにあたって、特に課題となることはなかった。

試作した大型梱包体は所定の温度に加熱して熱延を行い、厚さ 15~40mm の厚板とした。チタン梱包体の大型化にともない、小型梱包体では見られなかった大きな割れが熱延中に発生することがあった。この課題に対して、ブリケットの充填方法、チタン梱包体の構造や施工方法の改



図6 大型梱包体を熱延したチタン厚板の外観
 (a) 厚さ 15mm¹³⁾, (b) 厚さ 40mm¹²⁾
 Appearance of trial titanium plate made by hot rolling from large titanium package
 (a) 15 mm thick plate¹³⁾, (b) 40 mm thick plate¹²⁾

善に取り組み、220~279mm 厚の大型梱包体でも熱延中に割れが発生しない条件を見出した。これにより、厚さ 15~40mm で良好な形状の厚板を得ることができた(図 6^{12,13)}。

以上のように、実用サイズの厚さ(≧200mm)を持つ大型梱包体は、適正な製作条件を適用することにより、大きな問題なく製作することができた。また、梱包体の大型化や複数のブリケット充填により、当初は熱延時に種々の割れが発生したものの、梱包体の構造、施工方法やブリケットの充填方法等を改善することにより、いずれの割れも抑制することができた。

4.2 薄板コイルの試作

大型梱包体を熱延して得られた厚板は、その一部をさらに熱延して、厚さ 5~6mm の熱延板とした。熱延板は、実験室規模の冷延機の仕様範囲内の大きさに切断した後、表面のスケールを除去して冷延した。この時、圧延を阻害するような大きな割れや欠陥は発生しなかった。このようにして、形状の良好な厚さ 0.5mm, 幅 255mm のチタン薄板コイルが得られた(図 7)。

これら厚さ 0.5mm のチタン薄板(以下、開発材と称す)は、いずれも気孔の面積割合が 0.2% 未満であった。また、高品質スポンジチタンを用いた開発材は、JIS1 種現行材と同等の引張強度-延性バランスを持っていた。



図7 試作したチタン薄板コイルの外観
Appearance of cold-rolled titanium coils made in the laboratory

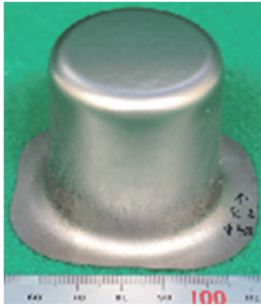


図8 本開発材の深絞り試験後の外観例
Appearance of developed titanium sheet after deep drawing test

本開発材の成形性を評価するために、張出し成形試験と深絞り成形試験を行い、現行材と比較評価した。張出し成形は、JIS Z 2247 (B法)に基づいてエリクセン試験を行った。試験片は90mm角で、ポンチと接する部分にはグラファイトグリースを塗布した。本開発材のエリクセン値(張出し高さ)は12.6~13.8mmで、現行材(11.9~12.2mm)よりも高い。これは、試験に用いた本開発材の延性が全伸びで51%程度と現行材(48%)より大きいことに起因していると考えられる。

深絞り成形は、 $\phi 40$ mm円筒深絞り試験を行った。試験片は $\phi 92 \sim \phi 100$ mmで、潤滑にはポリエチレンシートを用いた。深絞り後の試験片の一例を図8に示す。本開発材の限界絞り比(LDR=D/d、D:絞り得る最大試験片直径、d:ポンチ直径(40mm))は2.2~2.3であり、現行材(2.2)と同等であった。

以上のように、大型梱包体を熱延した板から厚さ0.5mm、幅255mmで、断面の気孔面積割合が0.2%未満のチタン薄板コイルを製作することができた。また、原料のスポンジチタンを高品質化することにより、現行材と同等の引張特性(強度-延性バランス)と成形性を有するチタン薄板を得ることができた。

5. 種々の工業用純チタン薄板

一般に、工業用純チタンは、O、Feや不純物(N、Cなど)の含有量が増えると引張強度や耐力が上昇し、伸びは低下する。JIS規格(JIS H 4600)では、軟質のJIS1種(O \leq 0.15mass%、Fe \leq 0.20mass%)から高強度のJIS4種(O \leq 0.40mass%、Fe \leq 0.50mass%)までの4種類が規定されて

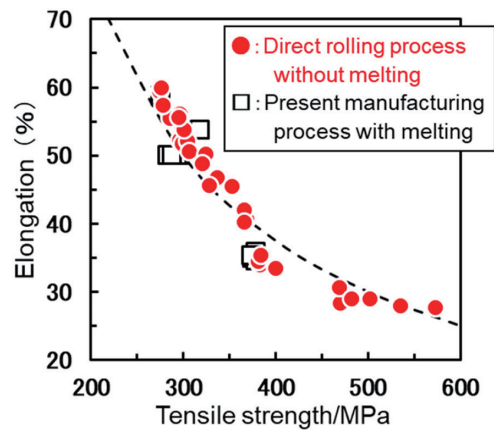


図9 種々の酸素含有量のスポンジチタンから試作した冷延焼鈍板の引張特性

Tensile properties of final annealed titanium sheets made from titanium sponges with varying oxygen concentrations

いる¹⁴⁾。

上述したように、本開発では高品質なスポンジチタンを原料とすることで、現行材(溶解工程を経て製造したJIS1種薄板)と同様の、軟質で高延性のチタン薄板が得られることがわかった。軟質なJIS1種薄板は成形性に優れているものの、用途によっては強度が不足する場合がある。本開発においてもより強度の高い工業用純チタン(例えば、JIS2種や3種相当)を製造できることが望まれる。

JIS2種や3種相当のより強度の高い薄板を得るために、酸素含有量が異なる高品質なスポンジチタンを原料として、小型梱包体(厚さ75mm)8個を試作した。小型梱包体は、上記3.1と同様にして熱延、冷延して、厚さ0.5mm冷延焼鈍板とした。この冷延焼鈍板を分析した結果、酸素濃度は0.04~0.34mass%であった。冷延焼鈍板は、熱処理の後、引張方向が圧延方向となるように、JIS13号Bハーフ試験片(平行部長さ30mm)を各2~5本採取し、初期ひずみ速度=5.0 $\times 10^{-5}$ s $^{-1}$ (降伏点まで)、2.0 $\times 10^{-3}$ s $^{-1}$ (降伏点以降)にて室温で引張試験を実施した。

引張試験結果を図9に示す。引張強度が270~570MPa、全伸びが28~60%のJIS1種から3種に相当する様々な引張特性の薄板が得られた。なお、通常の工業用純チタンと同様に、引張強度TSが高くなるほど全伸びELは低下するものの、強度-延性バランス(TS \times EL)はほぼ一定である。

このように、本開発では、原料のスポンジチタンの酸素などの含有量を調整することにより、様々な引張特性の薄板が得られることがわかった。

6. 結 言

チタン展伸材製造プロセスの生産性向上のために、溶解・鍛造工程を省略したスポンジチタン直接圧延法の開発を行った。スポンジチタンを圧縮成形してブリケットとし、梱包材(チタン板)で組立てたチタン箱に入れてチタン梱

包体を試作した。チタン梱包体は、熱延・冷延してチタン薄板を試作して評価を行った。

- 1) 種々の品質の汎用スポンジチタンを原料として小型梱包体を製作し、これを圧延して得られた薄板を調査した。小型梱包体の製造条件や圧延条件を適正にして、残留する $MgCl_2$ が所定量未満の高品質スポンジチタンを用いることにより、気孔がほとんどなく(面積割合<0.2%)、引張特性が溶解工程を経て製造された現行材と同等である薄板が得られ、本開発の基本的な考え方が妥当であることを確認した。
- 2) 梱包体の大型化にともない、小型梱包体では見られなかった大きな割れが熱延中に発生した。ブリケットの充填方法、梱包体の構造や施工方法を改善した結果、220~279mm厚の大型梱包体でも熱延中に割れが発生しない条件を見出し、良好な形状の厚板(15~40mm厚)を得ることができた。
- 3) この厚板の一部を熱延・冷延することにより、気孔がほとんどない(面積割合<0.2%)、厚さ0.5mm、幅250mm程度のチタン薄板コイルを試作できた。また、高品質スポンジチタンを用いることで、溶解工程を経て製造された通常のJIS1種薄板と同等の引張特性および成形性を有するチタン薄板が得られた。
- 4) 酸素含有量の異なる高品質スポンジチタンを用いることにより、本開発でもJIS1種から3種相当の引張特性を有するチタン薄板を製作できることを確認した。

謝 辞

本開発成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務“革新的新構造材料等研究開発”として、新構造材料技術研究組合

(ISMA) 富津分室にて得られたものです。NEDOおよびISMA関係者のご協力に感謝します。また、共同研究先であるISMA茅ヶ崎分室(東邦チタニウム)関係各位に謝意を表します。

参考文献

- 1) 山出善章, 北河久和, 小池磨: 軽金属. 67 (4), 126 (2017)
- 2) 時田昌久, 棒正道, 武智勉: 新日鉄住金技報. (396), 9 (2013)
- 3) 日本チタン協会編: 現場で生かす金属材料シリーズ チタン. 初版. 東京, (株)工業調査会, 2007, p.15
- 4) 日本チタン協会: チタン. 68 (2), 194 (2020)
- 5) 日本チタン協会編: チタンの加工技術. 初版. 東京, 日刊工業新聞社, 2003, p.2
- 6) 竹田修, 岡部徹: 軽金属. 67 (6), 257 (2017)
- 7) NEDO 材料・ナノテクノロジー部: 研究評価委員会「革新的新構造材料等研究開発」(中間評価)分科会 資料7-1-1「革新的新構造材料等研究開発」事業原簿【公開】Ⅲ -2.4.2-1, 川崎, 2020-8, NEDO
- 8) 藤井秀樹, 奥井利行: 自動車技術. 72 (11), 28 (2018)
- 9) 藤井秀樹, 奥井利行: 軽金属. 69 (1), 68 (2019)
- 10) 新構造材料技術研究組合: ISMA REPORT. No.8, 2 (2017)
- 11) 新構造材料技術研究組合: ISMA REPORT. No.10, 4 (2018)
- 12) 新構造材料技術研究組合 富津分室: 「革新的新構造材料等研究開発」2020年度成果報告会ポスター集, 東京, 2021年1月, p.42
- 13) 新構造材料技術研究組合 富津分室: 「革新的新構造材料等研究開発」平成30年度成果報告会プログラム & ポスター集, 東京, 2019年1月, p.16
- 14) 日本規格協会編: JISハンドブック3非鉄. 第1版. 東京, 日本規格協会, 2016, p.1070



奥井利行 Toshiyuki OKUI
鉄鋼研究所 材料信頼性研究部
チタン・ステンレス研究室
主席研究員 工博
新潟県上越市港町2-12-1 〒942-8510



白井善久 Yoshihisa SHIRAI
日鉄テクノロジー(株)
尼崎事業所 技術営業部 専門主幹