



ミニ特集・5

チタンおよびチタン合金の現状と展望

チタン材料の地球環境負荷低減に向けた技術開発

Recent Titanium Materials Technologies for Global Environmental Issues

大山英人
Hideto Oyama

(株) 神戸製鋼所 鉄鋼事業部門
チタン本部 チタン研究開発室
室長

1 はじめに

2008年9月のリーマンショックの影響で、チタンの世界需要は、一旦、低迷したものの、2009年を底に回復し始めている。リーマンショック以前の日本国内におけるチタン需要動向は、Fig.1¹⁾ に示すように、1999年～2002年と2003年～2006年の各4年間の国内用途別チタン展伸材出荷合計でマクロ的に比較すると、既存分野で38%、新規分野で28%と確実に伸びている。特に伸びている用途は、既存分野では耐食性を活かしての化学・電解とプレート式熱交換器、新規分野では軽量性を活かしてのバイクマフラーに代表される自動車である。

熱交換器は温度の高い物体と低い物体の間で熱を効率よく移動させて加熱、冷却、蒸発、凝縮などを行う装置であるが、地球温暖化防止の観点からの熱エネルギーの有効利用が可能となる機器として、今後、様々な分野でその重要性は増すと考えられる。また、自動車においては、CO₂排出量削減と排気ガス規制に向けた燃費向上のための軽量化が加速され

るものと思われる。チタン材料が伸びつつある主要な用途が地球環境問題と密接に関連している。それだけに、チタン材料の低コスト化と高性能化への期待も、今後、一層高まることが予想される。

これらの用途の主要な製品形態は薄板である。そこで、ここでは、純チタン、および、少量の元素を添加した低合金系チタン薄板での低コスト化、高性能化のための最近の材料開発を紹介する。また、完全にクリーンで発電効率が高いエネルギー源として期待の高い燃料電池のセパレータへの適用に向けた表面処理の開発、新エネルギーとして期待されている排熱や海洋の海面と深海との温度差を利用した低温度差発電への適用に向けた取り組みにも触れる。

2 プレート式熱交換器用素材

プレート式熱交換器 (PHE; Plate-type Heat Exchanger) は、波形に凸凹をプレス成形したプレートの周囲をガスケットで

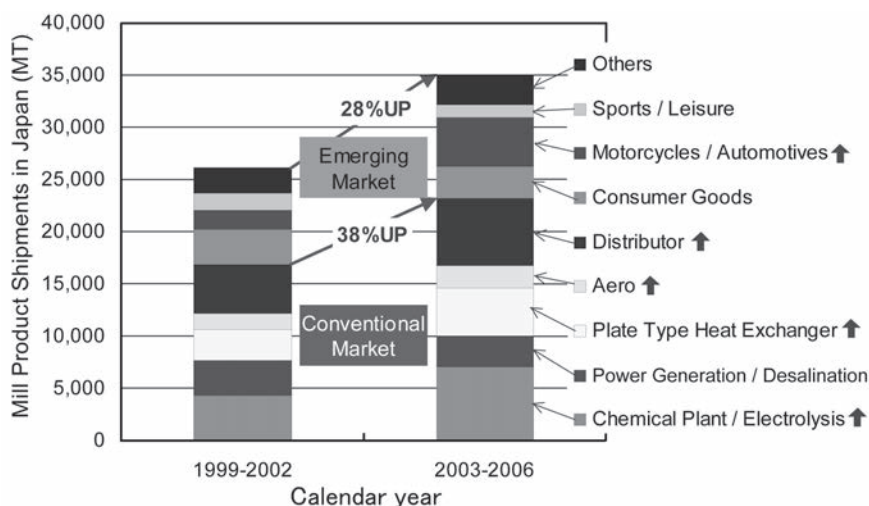


Fig.1 Mill product shipments by application in Japan¹⁾

シールした複数枚の伝熱プレートを出入り口ノズルのあるフレームの間に挟んだ構造で、各プレートの間にできる流路に一枚おきに高温流体と低温流体を対向流で流し、高効率に熱交換を行う機器である²⁾。この波形の形状が熱交換器の伝熱性能を左右することから、素材には優れたプレス成形性が要求される。そのため、現在は、不純物である酸素 (O) と鉄 (Fe) の含有量の少ない最も軟質な純チタン薄板が使用されている。しかし、その溶解原料となる純度の高いスポンジチタンはバッチ生産の高純度部分のみを利用することから高価で、使用量にも限界がある。チタン材料の低コスト化手法のひとつとして、スクラップを活用するということも含め、安価な純度の低い溶解原料を使用することが上げられる。チタン材料では不純物は強度を上昇させる。高強度化自体は、熱交換器にとっては流体の高圧化による熱交換効率の向上やプレートの薄肉化によるチタンの使用量を減らすことによる機器としての低コスト化を可能とすることから、むしろ好ましい。しかし、一般に強度とプレス成形性は相反する特性なため、プレス成形性をできるだけ損なわずに不純物を許容する材料開発が必要となる。

2.1 Ti-Fe 合金

純チタンにとってFeは不純物元素のひとつではあるが、Oとともに純チタンの強度調整にも用いられる元素である。不純物であるFeを許容するというよりさらに一步踏み込んで、非常に安価な β 安定化元素でもあるFeを積極的に添加し、適正な組織制御を行うことで強度と成形性のバランスを向上させる材料開発が行われている。Fig.2³⁾は、従来の純チタン (CP Ti; Commercially Pure Titanium) におけるJIS1種 (JIS class-1) とJIS2種 (JIS class-2) の強度とエリクセン値のバランスとの比較で、Ti-1.5Fe合金の強度とエリクセン値の関係を示している。冷間圧延後、低温焼鈍+高温焼鈍を行い、さ

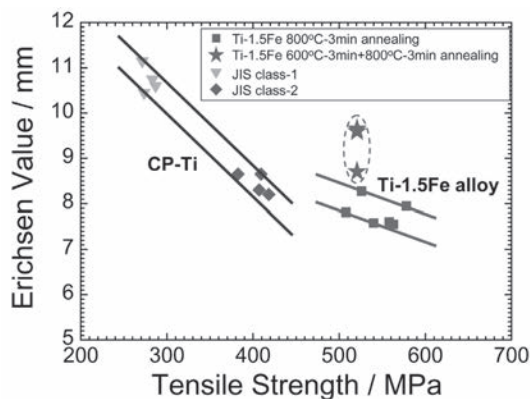


Fig.2 Longitudinal tensile strength and Erichsen value of CP-Ti and Ti-Fe alloy³⁾

らにその後の冷却を徐冷とすることで、再結晶した α 相に微量の微細な β 相が分散した組織形態とする。これにより、Ti-1.5Fe合金では、JIS2種より20%以上高強度でありながらJIS2種以上のエリクセン値が得られる。

2.2 潤滑プレコートチタン板

最も軟質なJIS1種クラスの純チタンは、酸素のピックアップ防止の観点から基本的にはスクラップを使用しない。JIS2種クラス以上になると、板を製造する際に発生するスラブ切削屑や板のトリム屑の再利用が可能となる。従って、JIS2種クラス以上でJIS1種クラス並のプレス成形性を付与することができれば、素材の低コスト化が可能となる。

チタン材料の成形性を向上させるプレス手法のひとつに、プレス油を用いるのではなく潤滑シートを貼付する手法がある⁴⁾。しかし、シート貼付とプレス後に引き剥がすための時間とコストがかかるので、大量にプレスする場合には不向きである。そこで、近年、潤滑プレコートチタン板⁵⁾が開発された。アクリル樹脂にコロイダルシリカとポリオレフィンワックスを混合した皮膜を塗布した潤滑プレコートチタン板は、通常、プレス油を脱脂する際に用いるアルカリ洗浄液で容易に脱膜が可能であり、従来設備を変更する必要がない。Fig.3⁵⁾に、JIS1種クラスとJIS2種クラスのチタン板にて、潤滑シートを貼付した場合、および、プレス油を使用した場合との比較で、潤滑皮膜をプレコートした場合のPHEのプレスパターンで代表的なヘリンボーン状でのプレス成形性を示す。JIS1種よりおよそ20%高強度なJIS2種においても、潤滑皮膜により板の流動性が高まりマクロ的に均一変形が促進されることで、プレス油を用いたJIS1種と同等のプレス成形性が得られる。JIS1種の潤滑プレコート板では、現状よりさらに厳しいプレスパターンの成形に耐えられる可能性がある。

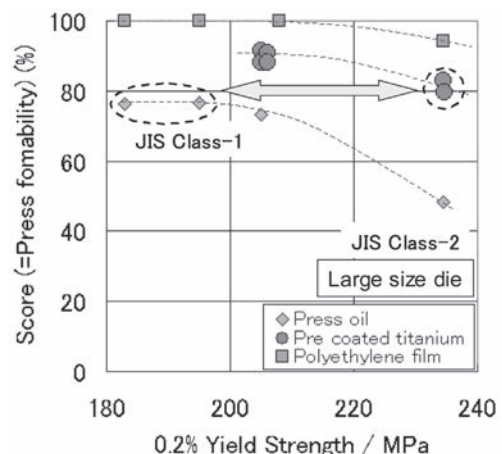


Fig.3 Press formability of pre-coated JIS class-1 and JIS class-2, compared with using press oil and polyethylene film as lubricant⁵⁾

3 マフラー用耐熱チタン材料

二輪の大型バイクのマフラー材にはチタン材料がかなり定着してきているが、四輪自動車のマフラーでは、排気ガス規制のための触媒の搭載などで排ガス温度が二輪よりも高く、また、外気が直接当たり難い場所にあるため、二輪以上に耐熱強度と耐酸化性が要求される。二輪のバイクマフラーに最初に採用された1990年代の半ばのチタン材料はJIS2種クラスの純チタンであったが、2004年にASTM規格に登録されたTi-1.5Al⁶⁾を皮切りに、マフラーを対象とした種々の耐熱チタン低合金が開発、実用化されている⁷⁻⁹⁾。

チタン材料は高温強度もさることながら、高温で使用される場合の最大の問題は酸化である。従来の純チタンでは高温にさらされると結晶粒は粗大化し、かつ、表面に剥離性のスケール (TiO₂) が顕著に形成されるため減肉が激しい。また、酸素の内方拡散も起こるので、脆化する。これに対し、2005年に耐酸化性を飛躍的に高めたTi-0.5Al-0.45Si-0.2Nb⁷⁾が開発されている。Fig.4⁷⁾はJIS2種の純チタン、および、Ti-1.5Alとの比較でTi-0.5Al-0.45Si-0.2Nbを800℃で100時間大気にさらした溶接管を万力で挟んで扁平させた時の破壊の状況を調べた結果である。純チタンでは脆性的に破壊している。これに対し、Ti-0.5Al-0.45Si-0.2Nbでは、形成されるスケールが緻密で厚さも純チタンの1/14 (Fig.5)⁷⁾、しかも、Siがシリサイドを形成することで粒成長も抑制されることから、脆性的な破壊の様相を呈さない。

Ti-0.5Al-0.45Si-0.2NbはNbを添加しているため、比較的高価とならざるを得ない。そこで、近年、耐熱性能は若干満たないものの、Nbを添加せず、かつ、成分と組織を適正にす

ることで深絞り性を高めた、廉価なTi-0.5Al-0.35Si¹⁰⁾が開発された。Fig.6¹⁰⁾およびFig.7¹⁰⁾に、この合金の高温強度と耐酸化特性を、JIS2種、Ti-1.5Al、Ti-0.5Al-0.45Si-0.2Nbとの比較で示す。

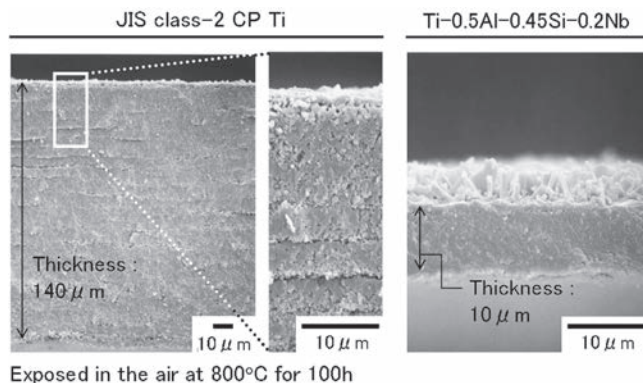


Fig.5 Cross sectional SEM images of oxide scale of Ti-0.5Al-0.45Si-0.2Nb and JIS class-2 CP Ti exposed in air at 800℃ for 100 h⁷⁾

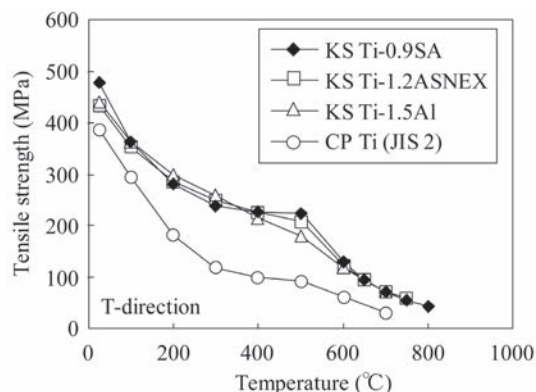


Fig.6 Elevated temperature tensile properties of Ti-0.5Al-0.35Si (KS Ti-0.9SA), Ti-0.5Al-0.45Si-0.2Nb (KS Ti-1.2ASNEX), Ti-1.5Al (KS Ti-1.5Al), and JIS class-2 commercially pure titanium (CP Ti (JIS2))¹⁰⁾

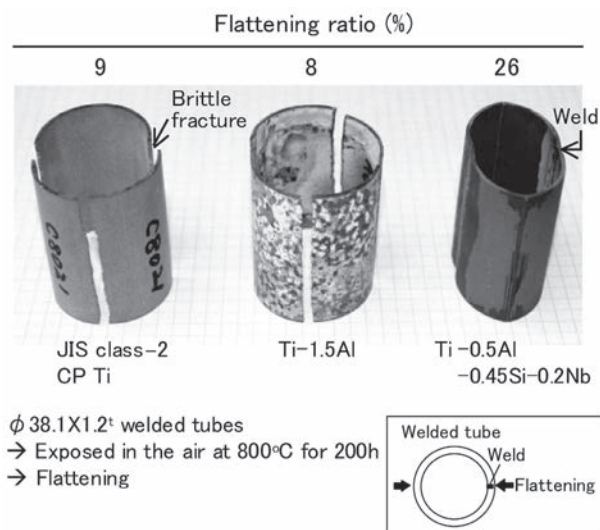


Fig.4 Appearance of welded tubes made of Ti-0.5Al-0.45Si-0.2Nb, JIS class-2 CP Ti and Ti-1.5Al after flattening test⁷⁾

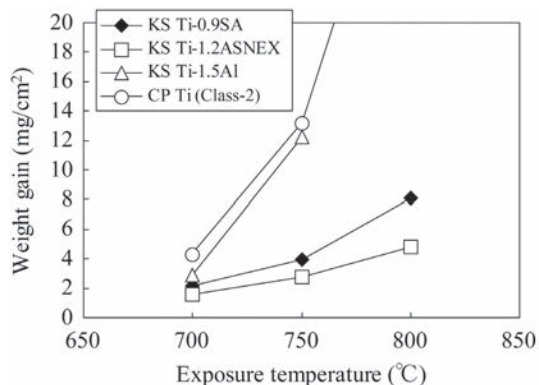


Fig.7 Oxidation properties at elevated temperatures of Ti-0.5Al-0.35Si (KS Ti-0.9SA), Ti-0.5Al-0.45Si-0.2Nb (KS Ti-1.2ASNEX), Ti-1.5Al (KS Ti-1.5Al), and JIS class-2 commercially pure titanium (CP Ti (JIS2))¹⁰⁾

4 グリーンエネルギーへの利用に向けた取り組み

4.1 燃料電池セパレータへの適用に向けた表面処理技術

燃料電池システムは水素と酸素を触媒上で反応させて電気を得る、理論的にはエネルギー効率が83%と非常に高く、かつ、排出されるのは水のみ、地球環境問題やエネルギー問題を解決する次世代の発電システムのひとつである。燃料電池内は硫酸性の腐食環境であるため、セルで発生した電気を取り出す役割を担うセパレータにはガス拡散層であるカーボンプロセスとの接触抵抗が低いことに加え、耐食性が要求される。現在のセパレータは黒鉛系材料が主流であるが、家庭用コジェネシステムや燃料電池自動車では軽量・コンパクト化が課題としてあり、将来のセパレータ素材として、チタンも候補として考えられている。

チタンの優れた耐食性は表面に不働態皮膜を形成することで得られるが、不働態皮膜は導電性が低いことから、接触抵抗が高くなるという問題がある。これを解決するべく、チタンの表面にAuをナノレベルの厚さでコーティングし熱処理を加えて不働態皮膜を酸素欠乏型のルチル構造に変えることで、Fig.8¹¹⁾に示すように、黒鉛並にまで接触抵抗を低減する技術が提案されている¹¹⁾。

4.2 低温度差発電におけるプレート式蒸発器の伝熱促進技術

海洋温度差発電 (OTEC; Ocean Thermal Energy Conversion) や排熱利用発電 (DTEC; Discharged Thermal Energy Conversion) に代表される低温度差発電は新エネルギーとして期待されている。Fig.9¹²⁾に海洋温度差発電の原理を示す。海面と深海の温度差で作動媒体を沸騰させ、その蒸気でタービンを回し

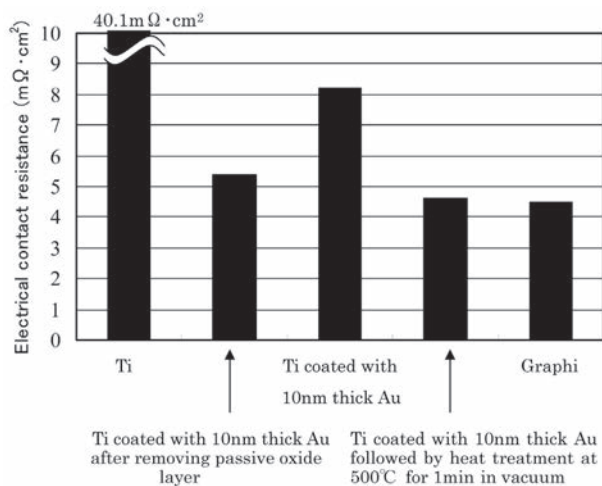


Fig.8 Electrical contact resistance of titanium with and without surface modification and graphite¹¹⁾

て発電する。1994年に上原らが提案したウエハラサイクル¹³⁾では、アンモニア分子が水分子の相に溶け込む吸収現象によりタービン出口側の飽和蒸気圧が低下することでタービン入口側との圧力比を向上させるべく、作動媒体にアンモニア水を用いる。比較的低温でのアンモニアと熱源である海水に対する耐食性の観点から、この発電システムにおける蒸発器や凝縮器に用いられるプレート式熱交換器の素材にチタンは最適である。

低温度差から効率よく発電を行うためにはプレート式熱交換器の性能向上が重要であることから、微細凹凸を表面に付与したチタンプレートの検討がなされている。Fig.10¹⁴⁾は、流路内における作動媒体の気液の質量流量に対する気体の質量流量の割合である熱平衡乾き度 (quality x) と局所沸騰熱伝達係数との関係を、平滑チタン板 (S1) と溝形状の微細凹凸を付与したチタン板 (S2) との間で比較した結果である。S2は流体の流れに直行する方向に300μm間隔で幅200μm、深さ30μmの横溝を付けた形状であるが、適正な凹凸を付与することにより伝熱面積が広がるとともに、伝熱面での気泡発生点も増加する。これにより核沸騰による伝熱の促進が起これ、沸騰熱伝達係数を10~40%向上させることができる。

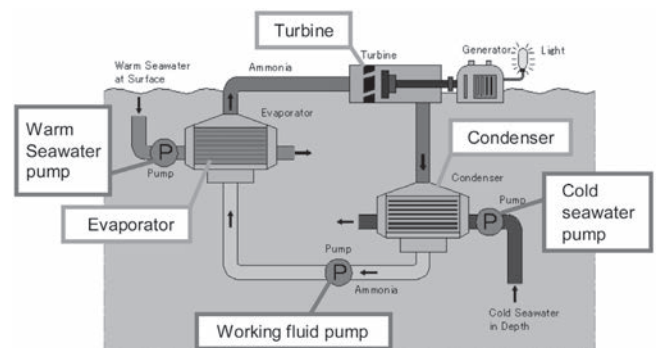


Fig.9 Principles of Ocean Thermal Energy Conversion technology¹²⁾

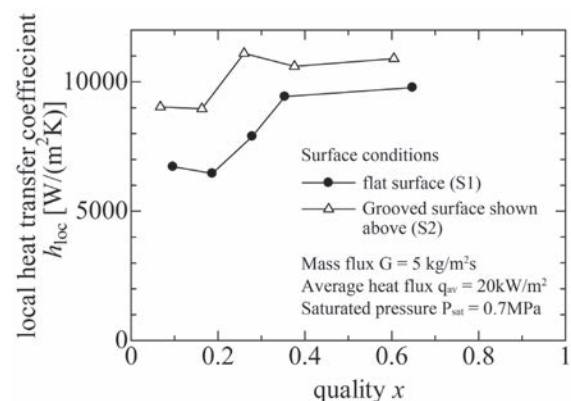


Fig.10 Comparison of local boiling heat transfer coefficient on quality at difference surface conditions¹⁴⁾

5 おわりに

地球温暖化をはじめとする環境問題への社会的関心が高まっているなか、地球環境負荷低減という切り口で、チタンの最近の材料開発、利用技術開発の状況を紹介させていた。さらなる低コスト化、高機能化、量産技術の確立など、素材製造面でも、まだまだ、技術課題は残っている。しかし、材料を造る立場と使う立場の双方の知恵と努力を結集すれば、実用化もそう遠くはないと考えている。持続可能な社会の構築にチタン材料が貢献できることを心から願っている。

参考文献

- 1) T.Kaya : Ti-2007 Science and Technology, The Japan Institute of Metals, (2007) , 49.
- 2) 機械工学便覧, 日本機械学会編, (1987), B8-8.
- 3) 工藤健, 村上昌吾, 逸見義男 : R&D 神戸製鋼技報, 60 (2010) , 33.
- 4) チタンの加工技術, (社)チタン協会, (1992) , 82.
- 5) 藤田皓久, 逸見義男, 中元忠繁, 山本佳代 : R&D 神戸製鋼技報, 60 (2010) , 46.
- 6) 姿倉功和 : チタン, 51 (2003) , 21.
- 7) 屋敷貴司, 山本兼司 : 軽金属, 55 (2005) , 592.
- 8) Y.Kosaka, S.P.Fox, and K.Faller : Ti-2007 Science and Technology, The Japan Institute of Metals, (2007) , 1383.
- 9) H.Otsuka, H.Fujii, K.Takahashi and M.Ishii : Ti-2007 Science and Technology, The Japan Institute of Metals, (2007) , 1391.
- 10) 多田宏一郎, 逸見義男 : R&D 神戸製鋼技報, 60 (2010) , 42.
- 11) 佐藤俊樹, 鈴木順 : R&D 神戸製鋼技報, 60 (2010) , 29.
- 12) A.Okamoto : presented at 2005 ITA Conference, (2005) , Scottsdale AZ.
- 13) 上原春夫, 池上康之, 福川英紹, 宇都満義 : 日本機械学会論文集B編, 60 (1994) , 3519.
- 14) 岡本明夫, 有馬博史, 池上康之 : R&D 神戸製鋼技報, 60 (2010) , 60.

(2010年9月13日受付)