

解説

受賞技術 - 41

直接スラブ鑄造と表層組織制御によるチタン薄板の新製造プロセスの開発

Development of a New Manufacturing Process for the Production of Titanium Sheets by Direct Slab Casting and Microstructure Control of Slab Surface

日本製鉄(株) 高橋一浩
鉄鋼研究所 材料信頼性研究部 室長 Kazuhiro Takahashi

日本製鉄(株) 國枝知徳
鉄鋼研究所 材料信頼性研究部 課長 Tomonori Kunieda

日本製鉄(株) 高梨健太郎
チタン事業部 上席主幹 Kentaroh Takanashi

東邦チタニウム(株) 針生修一
チタン事業部 チタン技術部 チタン技術部長 Shuichi Hariu

東邦チタニウム(株) 小野有一
チタン事業部 チタン技術部 主席技師 Yuichi Ono

東邦チタニウム(株) 田中寿宗
チタン事業部 チタン技術部 グループマネージャー Hisamune Tanaka

1 はじめに

日本はチタン鉱石から金属チタンを製造する製錬技術において世界のトップランナーであり、溶解後の熱延、冷延等の薄板の展伸工程においては鉄鋼設備を活用し生産性の高い製造技術を有している。このように製錬・溶解・展伸の一貫工程を国内に有する点が日本のチタン産業の強みであるが、他の素材産業同様に厳しい国際競争下にある。日本が主力とする工業用純チタン薄板は、世界的には大型インゴットをブレイクダウン(熱間の鍛造・分塊圧延)する工程を経て、凝固組織が分断された熱延用スラブから製造されている^{1,2)}など。本開発では、このブレイクダウンを省略し直接熱間圧延が可能なスラブを鑄造することで、歩留向上と省エネルギーの両面から画期的な省資源プロセスを成した。ブレイクダウンを省略すると鑄造凝固ままの粗大な金属組織に由来する熱延疵が難題であったが、この熱延疵の発生機構を金属学的に解明し且つ最適なスラブ組織を明確にするとともに、それを実現する鑄造技術と新たな表層組織制御技術を具現化した。本開発では基盤となる研究開発から設備の設計・建設、そして大規模工業化を達成しており、これにより国際競争力の強化に資するとともに、本開発技術が適用されたチタン薄板は耐食性、成形性、軽量化などから基幹輸送(船舶、航空機)やエネルギー供給(発電、水素製造)にも間接的に寄与してい

る³⁻⁵⁾など。これらの成果により、本開発は第69回(令和4年度)大河内記念生産賞を受賞した。本稿では、その開発技術の概要について報告する。

2 開発の背景と目標

2.1 背景

2.1.1 用途の大別と各国の特徴

チタン展伸材(熱延板、冷延薄板、溶接管、棒、線)の用途は、一般産業向け(非航空機向け)と航空・軍需向け(航空機向け)に大別され、凡そ半々である^{1,3,6)}。日本と中国で製造される展伸材は一般産業向けが、欧米とロシアについては航空機向け(含軍需)が、中心となっている。つまり、日本と中国は耐食性を活かした工業用純チタン(以降 純チタン)が、欧米とロシアは高い比強度を活かしたTi-6Al-4Vを主とするチタン合金が、主体となっている。世界シェアをみると、2006年頃までは米国をトップに、ロシア、日本、そして欧州で占めていたが、中国が2007年に日本を逆転し、2010年には米国を抜いて世界一位となっており、中国の成長が著しい。この厳しい競争においても、日本の金属チタンは、国内に製錬、溶解、展伸までの一貫工程を有する金属材料の一つであり、それなりのシェアである。日本は、純チタンが殆どである冷延薄板が出荷量全体の約80%を占めており^{1,6)}、その競争力をよ

*第69回(令和4年度)大河内記念生産賞受賞

り高めることが重要である。

2.1.2 製造工程の概略

チタン鉱石(酸化Ti)から高純度のTiを製造する製錬技術として、塩化チタン(TiCl₄)をMgで還元するクロール法が1937年に確立された。製錬された金属チタンがスポンジ状であることからスポンジチタンと呼ばれている。このスポンジチタンやスクラップ等のリサイクル材他を溶解原料として、展伸材製品が製造される。日本の主製品である冷延薄板は、これまでは図1の(a)従来プロセスに示す概略フローで製造されている。①製錬(スポンジチタン製造)、②溶解・鋳造、③ブレイクダウン(熱間の鍛造・分塊圧延)にてスラブ形状として表面手入、④熱間圧延(熱延)、⑤冷間圧延(冷延)を経て製品となる。鉄鋼製品の製造と大きく異なる点は、上工程の製錬と溶解・鋳造である^{1,2)}。本開発が関連するチタンの溶解・鋳造では、アーク放電を使った消耗電極式真空アーク再溶解(以降VAR)と、電子ビーム水冷銅ハース溶解(以降EBM)が主流である。VARでは、真空雰囲気下で、溶解原料で構成されている円柱形(丸棒状)の消耗電極と、溶融金属(溶湯プール)表面との間でアークを発生させて、その熱によって消耗電極を溶融させて、円断面を有する水冷銅鑄型内の溶湯プールへと滴下されていく。これに対して、EBMでは、真空雰囲気下で供給された溶解原料に、電子ビーム(以

降EB)を照射して溶融し、下流側にある水冷銅鑄型に流し込み鋳造されていく⁷⁾。そのためEBMではインゴットの断面は矩形にすることもできる⁹⁾。

2.2 目標

本開発では、上工程(東邦チタニウム)と下工程(日本製鉄)が、一貫工程の最適化に向けて知恵を集結し、矩形断面のインゴットを連続的に引き抜くことができるEBMの特徴を使って、コイル熱延が可能な直接鋳造スラブ(Direct Cast Slab、以降DCスラブ)の開発に取り組んだ。これが図1の(b)新プロセスに示す、大型インゴットのブレイクダウンを無くし且つ歩留を向上するDCスラブとその表層処理技術に関する、研究開発と大規模工業化である⁸⁻¹⁰⁾。本開発技術による歩留向上や工程省略は、コスト競争力の向上に直結するとともに、省資源・エネルギーにも大きく寄与しさらには工期短縮にも繋がる。

2.2.1 目的と達成に向けた取り組み

純チタン冷延薄板の製造工程にて、歩留ロスが大きい工程は、(1)スラブを製造するブレイクダウン(鍛造・分塊圧延)とその表面手入れ、(2)熱延コイルの脱スケール・熱延疵除去(ショットブラストと酸洗)であり、歩留ロスの主なものは、(1)では切断除去される先後端クロップ部と表面手入れ

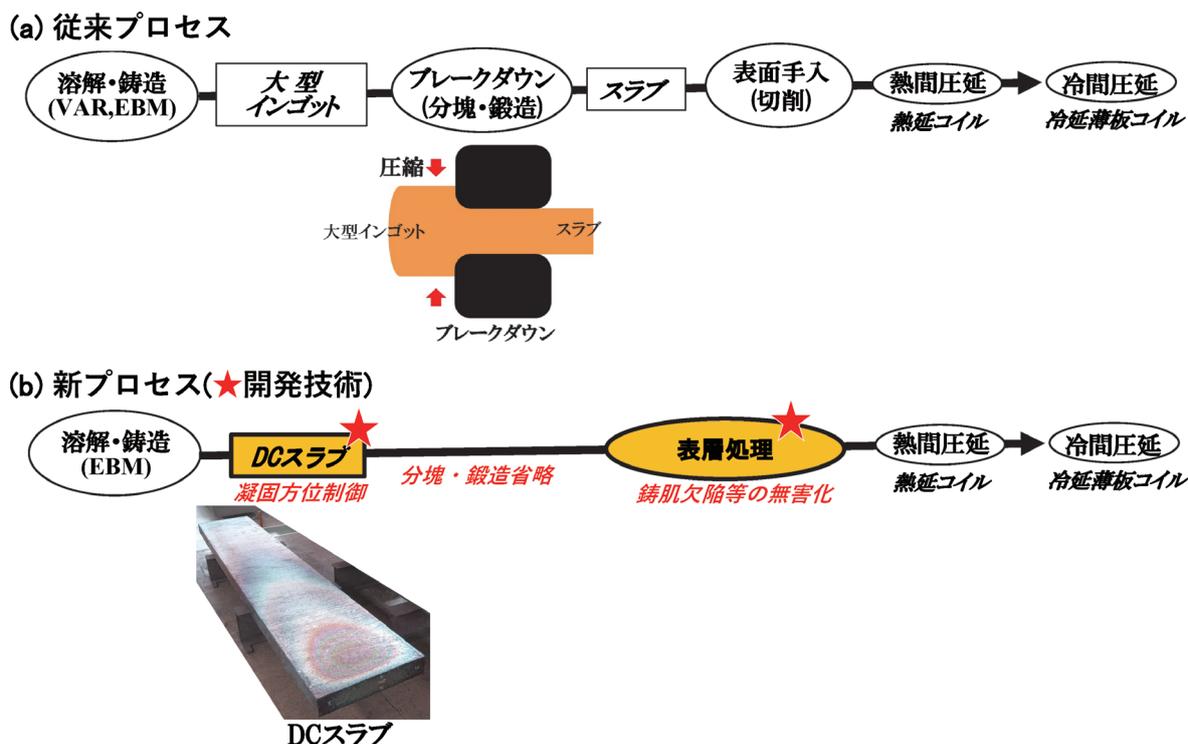


図1 (a) 従来プロセスと (b) 新プロセス (開発技術) (Online version in color.)

による切粉、(2) ではコイルのスケールや疵除去によるロスである。後者は、(1) で製造したスラブの金属組織等が影響してくる熱延疵のサイズや頻度にも左右される。そこで、本開発の目的は「ブレイクダウンを無くし且つ歩留を最高にする製造技術」、つまり「熱延疵が抑制できる直接鋳造スラブ (DCスラブ) の開発」とした。具体的には、第一に (a) DCスラブ：ブレイクダウン工程を無くしても内外品質が担保できる熱延可能なスラブを直接鋳造する技術を開発することである。第二に (b) 表層処理：歩留が最高となる経済的な新手法にて、鋳肌欠陥等を無害化する技術を開発することである。

スラブ形状を鋳込むこと自体は、EBMならばその断面に相当する水冷銅鋳型 (以降 鋳型) さえ準備すれば難儀ではない。しかし、鋳造ままの粗大な凝固組織 (粒径が数十mm) に起因する、極めて酷い熱延疵が難題であった。つまり、(2) の熱延疵除去の工程で相当量の酸洗除去をせざるを得ず、製品歩留を著しく悪化させてしまう。そのためにこれまで工業的には成立してこなかった。本開発ではこの難題の解決に挑戦した。

難題の熱延疵の特徴は、母材と同じ軟質のチタンが延ばされたように被さっている点である。この形態から、穴 (凹) か突起 (凸) かが圧延されて被さったと考えられた。その真因を突き止める取り組みを行い、熱延初期に形成される凹みがこの熱延疵の起点であり、これがスラブ組織に起因することを解明した。この解明を契機に、本開発では熱延初期に凹みができる組織因子とその制御方法を導き出し、DCスラブの組織制御と表層処理技術の開発に着手した。

3 開発の経過

本開発では2つのステップを踏み、熱延用のDCスラブと、それに施す表層処理技術に関する主要な開発を実行し、そして新プロセスの量産に至った (図1 (b) 参照)。

3.1 ステップ1 (2004～2011年)：ブレイクダウンを省略したDCスラブの開発

最大の課題は、熱延に供するスラブ (凝固) 組織に起因する熱延疵を如何にして抑制するかであった。まず、難題の熱延疵の特徴が、母材と同じ軟質のチタンが延ばされたように被さっている形態にあるから、熱延初期に形成される凹みがこの熱延疵の起点であることを突き止めた。そのため、熱延疵の起点となる凹みの発生機構とスラブ組織に由来する原因を追究した。それをもとに最適な凝固組織を明確にして、実現する鋳造条件を突き詰めた。実機規模の大型試験などを経て、直接鋳造スラブ (DCスラブ) の量産に至った。これによって、従来のブレイクダウンを省略することができた。

3.2 ステップ2 (2005～2014年)：さらなる歩留向上に向けた表層処理の開発

鋳肌には皺や凝固欠陥があるため切削手入れが必要であった。その切削による歩留ロスを低減するために鋳肌欠陥を無害化するとともに、さらには熱延疵をも抑制する、表層処理技術の開発に取り組んだ。様々な手法の基礎試験から着手し、大型試験を経て実機化を達成した。

3.3 本格的量産 (2011～2016年)

ステップ1のDCスラブの開発、ステップ2の表層処理技術の開発の各々について、実機化や処理設備の完成と呼応して、その量産規模を拡大していった。2016年度には、日本が生産出荷したチタン冷延薄板製品の相当量を占めるまでとなり、2021年度までに累計で3万トンを超える規模となった。中でも2014年に完成した、DCスラブの量産に特化した設計を行った東邦チタニウムのEBM設備⁹⁾の寄与が非常に大きかった。

4 開発の内容と特徴

4.1 研究開発技術 (新プロセス) の概要

新プロセスでは、EBMで鋳造凝固時の結晶方位を制御し、ブレイクダウン工程が省略可能なDCスラブ (矩形断面のインゴット) を製造し、このDCスラブに表層処理を施して鋳肌欠陥等を無害化した。さらに、経済性と歩留を最高にしつつ安定品質が得られるように一貫工程を最適化した。

4.2 熱延用の直接鋳造スラブ (DCスラブ)

EBMの特徴の1つとして、鋳肌性状を良好にするため鋳型内にもEBを照射する。鋳型内へのEB照射が弱く不十分になると、鋳型内で溶湯が注がれた直後に凝固し、収縮して空隙ができてしまう。その上から後続の溶湯が注がれるため、大きな皺 (湯皺) となってしまう。鋳型内にも、EBを適切なエネルギー配分で常に照射し、可能な限り、大きな湯皺が発生しないように制御している。これが後述の粗大な熱延疵の抑制を達成する結晶方位を得るための凝固方向制御にも、重要となる。DCスラブによって、ブレイクダウンが省略でき、クロップや表面手入れの歩留ロスが低減されるとともに、高温・長時間加熱等のエネルギー消費も回避でき、省資源化が可能となった。

4.2.1 熱延疵 (起点となる熱延初期の凹み) の発生機構解明

問題となる熱延疵の発生経過を把握すべく熱延過程の各段階で詳細に調査を実施した。図2の模式図のように、(a) 熱延初期にスラブ表面に凹みが発生し、(b) この凹みが熱延の

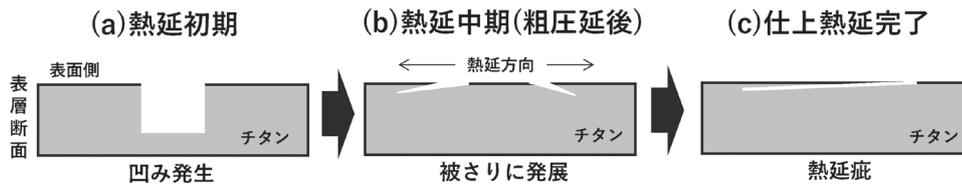


図2 問題となる熱延疵の形成過程の模式図

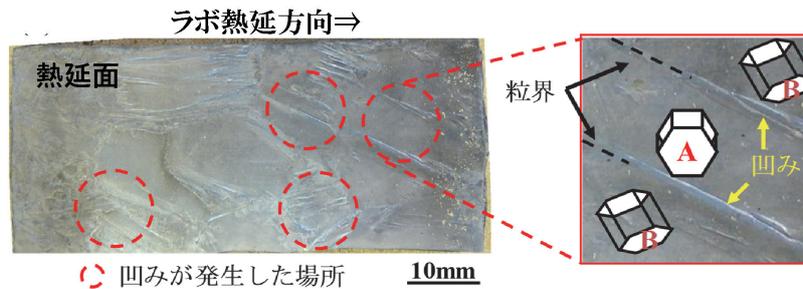


図3 凹み形成と結晶方位の関係を見出した熱延実験の例 (Online version in color.)

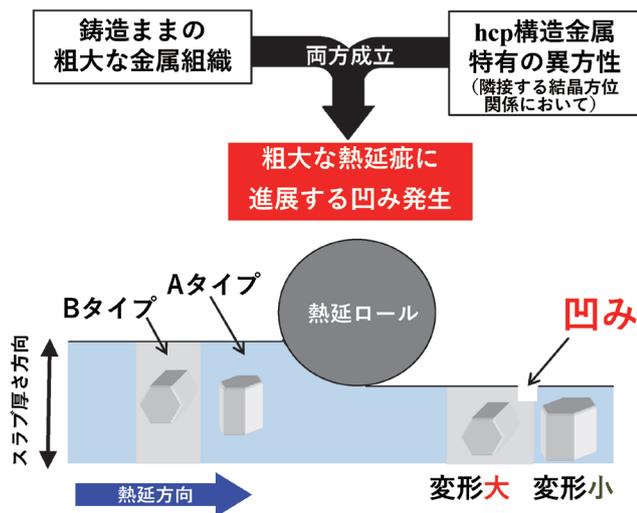


図4 熱延疵の起点となる凹み形成と結晶方位の関係 (Online version in color.)

進行に伴い熱延中期 (粗圧延) 後には前後に被さり、(c) 最終的に伸ばされて粗大な熱延疵へと発展することを突き止めた¹⁰⁾。そのため、熱延疵抑制のために熱延初期の凹み形成について、その発生機構の解明を行った。

結晶方位と凹み形成との間に傾向が示唆されたことから、鑄造ままの粗大な金属組織を有する純チタン素材を用いて熱延実験を行い、結晶方位と凹み発生の関係を明確にした。図3にその実験結果の例を、図4に模式図を示す¹⁰⁾。図3,図4のように、 α -Tiのhcp構造のc軸とスラブ厚さ方向のなす角が小さいAタイプと、大きいBタイプの結晶粒が隣接する結晶粒界もしくはその近傍で凹みが発生していた。一方、凹みが発生しない結晶粒界は、この結晶方位関係は満たさなかつ

た。これより、鑄造ままで結晶方位を制御すれば、粗大な熱延疵を抑制することができることがわかった。

熱延温度域では、 α -Tiのhcp構造では柱面すべりが活動し易い。スラブの厚さ方向に応力が掛かると仮定すると、柱面すべり変形のし易さの指標であるシュミット因子が、AタイプとBタイプで大きく変化する。両者の結晶粒界を境に、変形能が極端に異なるために凹みになると考えられる。

4.2.2 DCスラブの表層結晶方位制御

純チタンは、bcc構造の β 相が凝固した後、約882°Cでhcp構造の α 相へとバーガースの方位関係を持ち変態する。bcc構造はその $\langle 100 \rangle$ 方向が熱流速方向に向いて凝固、成長していく。これは熱流束方向 (凝固方向) によって、hcp構造の結晶方位が決まることを意味している。これにより、DCスラブ (スラブ形状に鑄造したインゴット) の表層付近の凝固結晶方位を制御することで、熱延疵発生を最小化できることを見出した。EBMにて、実機試験を重ねてEB照射や鑄造の条件を適切に調整して、鑄型内での初期凝固層 (シェル) の成長方向や厚さを最適化することで、凝固結晶の方位を狙いの方向に一定程度制御することを可能にした。

4.3 表層処理

鑄造・凝固ままのDCスラブの鑄肌には皺や凝固欠陥、いわゆる鑄肌欠陥があるため、そのまま熱延すると酷い表面疵に発展する。そのため鑄肌表面を十分に切削手入れする必要があり、その歩留ロス小さくない。開発した表層処理は鑄造したDCスラブに施すことによって、鑄肌欠陥を無害

化するとともに、さらに熱延疵をより抑制することを可能にした。

5 開発の成果

本開発の新プロセスによって、従来実施していた大型インゴットからスラブを製造するブレイクダウン工程（熱間での鍛造や分塊圧延）の省略を可能とするとともに、熱延時の疵を低減することができた。その結果、歩留とエネルギー効率の大幅な向上等が実現でき、国際競争力のある高品位な純チタン薄板の生産に成功した。さらに工程省略によるCO₂排出の削減につながり、環境負荷の軽減にも貢献している。

6 おわりに

チタン薄板の製造過程にて発生する様々な欠陥を低減して品質と生産性を向上させることを目的に、上工程である製錬・溶解を行う東邦チタニウムと下工程である圧延を行う日本製鉄が共同で、「直接スラブ鑄造と表層組織制御」に関わる技術開発に取り組んだ。これはチタン薄板の一貫製造工程を日本国内にもつ強みを活かした、挑戦的な新製造プロセスの開発である。その成果は、基盤となる研究開発から設備の設計・建設そして大規模工業化と、多種多様な課題に対して多くの人々が携わり成し遂げられた。今後も国際競争力を堅持し、輸送機器・エネルギー製造・カーボンニュートラルなどの社会基盤を下支えしていくためには、革新的な技術開発や用途の開拓・拡大を継続していくことが必要である。これら

に関わる研究と技術開発の進歩は必ずや社会の発展に貢献していくものであり、持続可能な開発目標（SDGs）のひとつである「産業と技術革新の基盤をつくろう」にも通じる。

参考文献

- 1) 高橋一浩：表面技術, 73 (2022) 1, 6.
- 2) 日本製鉄株式会社Webサイト：<https://www.nipponsteel.com/product/titan/process/>
- 3) 山出善章, 北河久和, 小池磨：軽金属, 67 (2017) 4, 126.
- 4) 森健一：表面技術, 73 (2022) 1, 13.
- 5) IRENA (International Renewable Energy Agency) : GREEN HYDROGEN COST REDUCTION-SCALING UP ELECTROLYSERS TO MEET THE 1.5°C CLIMATE GOAL, (2020).
- 6) 一般社団法人日本チタン協会：集計データより.
- 7) 東邦チタニウム株式会社Webサイト：<https://www.tohotitanium.co.jp/products/ingot/>
- 8) 日本製鉄株式会社Webサイト：2011年7月5日プレスリリース詳細, https://www.nipponsteel.com/news/old_nsc/detail/index.html?rec_id=4080
- 9) 新良貴健：チタン, 69 (2021) 2, 96.
- 10) 第69回大河内賞（令和4年度）受賞業績報告書, 公益財団法人大河内記念会, 令和5年6月15日発行, 東洋出版印刷株式会社, (2023), 68.

(2023年9月25日受付)