

神戸製鋼におけるチタンの技術開発および用途開発と将来の展望

里 卓郎

鉄鋼カンパニー・チタン本部長

Technical and Application Development on Titanium in Kobe Steel and the Future

Takuro Sato

まえがき = 当社は 1949 年にチタンの研究に着手して今年で 50 周年を迎えるが、それは日本のチタンの歴史でもある。

現在、原料のスポンジチタンを購入しているが、当初は精錬の研究からスタートした。当社のチタンの歴史を需要分野別に振り返ると、研究着手の黎明期に始まり、民生用途の時代の昨今に至るまで大きく 7 時代に区分できる。21 世紀の金属といわれるチタンは、20 世紀に約 50 年の素晴らしい歴史を残した。

本稿では、当社チタンの技術開発と用途開拓の 50 年の歴史を概説するとともに、チタンの将来を展望する。

1. 揺籃期 (1949 年 ~ 1959 年)

1949 年、当社と京都大学・西村秀雄教授らの産学共同体はチタンの研究 (精錬) に着手した。1950 年末には西村研究室でわが国初の金属チタンの抽出に成功したが、1952 年通商産業省の指導で上工程の精錬は大阪特殊製鉄所 (現在の株友友シチックス尼崎の前身) の担当となり、当社は溶解以降の加工技術の研究に転進した。

1953 年には日本金属学会で共同研究の成果を発表して注目を浴びた。当時米国はすでにスポンジチタンの生産を開始していたが、来日した米国鉱山局顧問の W. J. Kroll 博士から非消耗電極式から消耗電極式溶解法への変更の提案を受け、さらに同局の H. L. Gilbert 技師を招聘して、鑄塊肌の改善などの指導を受けた。

1954 年には通商産業省の援助を受けて、50kg 鑄塊用消耗電極式真空アーク溶解炉を自社製作し、各種の実験溶解を開始した。米国では永遠のベストセラーとなる Ti-6Al-4V が開発され (1954 年)、航空機用途の開発が進んでいたが、航空機産業が壊滅した日本は戦後復興のための化学肥料・化学繊維工業用耐食材料の純チタンが必要な時期であった。

当社はただちにチタンの耐食性の研究に着手し (1954 年)、化学工業界にチタンの優秀な耐食性を訴えた。

1955 年、わが国初の金属チタンの生産を始め、翌 1956 年にはチタン板などの生産が可能となった。

1959 年には、高砂工場に一次溶解中にスクラップなどを横から添加するいわゆる神戸法 (チャージ法) による 1 トン型鑄塊用消耗電極式真空アーク溶解炉によるチタン鑄塊の生産を開始し、日本におけるチタン生産の基礎ができ上がった。

2. 化学工業用材料の時代 (1954 年 ~ 1980 年代)

2.1 化学プラントとチタン

耐食性の研究と溶接技術をベースとする化学装置の設計・製作技術およびユージンセジュールネ法による継目無管 (1959 年製造開始)、当時最新鋭のチタン専用の冷間圧延機 (1961 年長府工場に設置)、隙間腐食に強い Ti-Pd 合金、高温高濃度の硝酸中で優れた耐食性を示す Ti-5Ta 合金の開発はチタンを必要とするあらゆる化学プラントに材料と装置の供給を可能にした (本号 p.44 参照)。チタンはこれらのプラントで高温高压操業と大型化を実現して高い合成率の量産を可能にした。

まず、酢酸製造パイロットプラント (1957 年) と企業化プラント (1962 年) にチタンが採用された。

アクリル繊維カシミロン製造ではパイロットプラント (1957 年) に引き続き、企業化プラント (1959 年) にチタンライニング製硝酸回収装置が採用され、以後国内外のプラントで次々に採用されたが、硝酸に強い純チタンとともに、さらに過酷な環境で Ti-5Ta 合金が活躍した。

ポリエステル繊維の製造に必要なテレフタル酸プラントには、チタン製オートクレーブと熱交換器を納入した (1959 年)。

酢酸などの中間原料となるアセトアルデヒドの製造には触媒として塩化パラジウムを使うが、塩化物による隙間腐食を防止するため、Ti-Pd 合金を使用した機器を納入した (1960 年)。

尿素プラントには、カーバメイトに対する耐食性からチタンライニング製合成塔を納入したが (1963 年)、以後国内のみならずテレフタル酸および高純度テレフタル酸プラントと並んで、輸出プラントの花形となった。

その他の化学プラント用途として、尿素を原料とするメラミン樹脂、グルタミン酸、アセトン、塩素を使用するさらし粉とパルプや繊維の漂白などチタンを必要とするプラントは枚挙にいとまがない。

石油精製プラントの関係では、当初チタン継目無管を使用していたが (1959 年)、1970 年代以降は信頼性が高くなった薄肉溶接チタン管を使用したコンデンサへと移行していく。この時期に、し尿処理用チタン製機器を納入したが、当時はチタンを材料で販売するよりも機器として販売することが中心の時代であり、材料技術、加工技術が製造技術を牽引していた。1970 年代から始まる

排煙脱硫装置、廃液処理などのチタン製公害防止機器はこの後である。

2.2 電極とチタン

1960年代末から1970年代にかけて、チタンは電極の時代を迎える。苛性ソーダ電解電極、二酸化マンガン電解、次亜塩素酸発生、めっき用治具などの陽極と銅電解電極の陰極などである。

イタリアで開発されたチタン線または板上に白金族貴金属の酸化物を被覆処理した、寸法と形状の安定した電解用電極は、それまでの黒鉛電極の欠点をカバーする理想的な電極としてソーダ電解に採用されるやいなや、水銀法、隔膜法およびイオン交換膜法のいずれの時代においても利用されてきた。これらの電極用チタンの板または線は、とくに寸法精度を要求される。当社は1960年代末にはこれらの展伸材の生産体制を確立した。

銅電解用には、当社は1970年代初めから電極板加工品を主に欧米に輸出してきた。当時の銅電解陰極は、銅のいわゆる種板を作るための平板極板の加工品にして輸出したが、仕上げ研磨の方向性と表面粗度はもちろん、硫酸銅中に浸漬した場合の平坦度と鉛直度など、それまでの板製品で経験していない厳しい仕様を要求された。

二酸化マンガン電解電極は当初(1965年)、次亜塩素酸発生電極(1970年)同様、小型スラブから熱間圧延・冷間圧延をおこなうシート圧延方式で製造された。

1973年加古川製鉄所の鉄鋼圧延設備を利用した連続圧延による純チタン板の製造体制の確立は、それまでの板の製造方式を一変させた。

この圧延技術はチタン製品の大部分を占める純チタン板のコストを大きく下げ、チタンの量産時代に導き、純チタンの用途を、薄肉溶接管とプレート式熱交換器用板の時代へ導いた。また当社の圧延技術の使用許可を受けた他の鉄鋼メーカーが1980年代にチタン業界に参入する切っ掛けともなった。

3. 薄肉溶接管の時代(1969年～)

3.1 発電所復水器

海中での抜群の耐食性は、海水を冷却水とする超大型熱交換器“復水器”の銅合金管をすべて薄肉溶接管チタン管に変えてしまったといっても過言ではない。

1969年、わが国初の事業用発電所復水器管の空気冷却部にチタン溶接管が採用されたのは、アンモニアに対する耐食性であったが、それ以外の部分の銅合金管も汚染海水による腐食、砂によるエロージョン、貝殻や付着海生物によるデポジットアタックと振動のデポジットアタックなどによるリークを防止できなかった。

しかし、チタン管の採用に至るまでには、蒸気流による振動の疲労破壊と管同士の接触の危険性、管板への装着技術、他金属とのガルバニック腐食と陰極防食による水素吸収の心配、熱貫流率維持の技術、そして何よりも大きかったのは価格の壁であった。

その壁を破ったのは、当初米国では肉厚0.7mmの焼鈍管を採用していたのに対して、0.5mmの造管のままの管が品質的に十分信頼できることを実証するととも

に、管を取り替えないことによる維持費の節約が総合的に有利であることを証明してきたことによる。

これら技術的および経済的課題を一つ一つモデル復水器による実験と自家発電設備での実証を重ねながら、全チタン復水器実現のテーマに取り組んでから15年後の1979年、国内初の事業用火力発電所と原子力発電所の全チタン復水器用に薄肉溶接管チタン管とチタン管板を納入した。

尼崎製鉄所(1970年)と加古川製鉄所(1974年)の自家発電所の全チタン管復水器操業データに加えて大型タンカの主復水器、製鉄所高炉のステープクーラとブロワ送風タービン復水器、フランスや米国原子力発電所の全チタン復水器管用フープの納入、エクアドルやサウジアラビアの火力発電所とカナダの原子力発電所の緊急炉芯冷却器用管などの納入実績は、電力会社とタービンメーカーを動かすところとなった。

当社門司工場に長尺薄肉溶接管チタン管の専用製造設備を設置した(1968年)当時の非破壊検査は、空圧試験と一部の管での渦流探傷検査だけであったが、門司工場の造管設備の増設と最新鋭の渦流探傷および超音波探傷検査装置の設置が整った時点で(1978年)、日本初の火力発電所(東京電力榎野火力発電所1号・2号タービン各60万kW)と原子力発電所(東京電力福島第二原子力発電所1号・2号タービン各110万kW)の全チタン復水器の採用が決定された。

1979年の上記納入開始とともに、国内はもとより中国、スウェーデン、ポルトガル、アイルランドなどへのチタン管の納入が続き、同時にチタン溶接管に必要なフープの欧州への輸出が続いた。

最近銅合金管の纏まった取り替え時に、伝熱性能を落とさず、管の支持板間隔を変えなくても良いチタン(肉厚0.3mm)-銅合金二重管を開発したが、銅合金管板への装着を従来通りに使用でき、好評である(本号p.72参照)。

3.2 海水淡水化装置

多段フラッシュ法による海水淡水化装置は、復水器同様に、大量の伝熱管を使用する。

海水淡水化装置用チタン管の納入は、東独向けの輸出に始まり(1971年)、その後国内外への小口の納入とナショナルプロジェクトの試験モジュール用に当時製造可能になった肉厚0.3mmおよび0.4mmの長尺の溶接管を納入し(1974年)、その実用性を証明した。

それらの成果が、サウジアラビア・アルジュベイル期用の約1500トン(1979年)、期用の約1400トン(1981年)に実った。

復水器が、品質の高さと信頼性でチタン管を高く評価しているのに対して、淡水化装置の場合は、比較材のキュプロニッケル管との経済性比較の点で厳しい立場にある。中近東諸国の国家機関の技術的理解と寿命や維持費を含む経済性評価が十分えられていないために用途拡大が遅れているが、今後操業条件が厳しくなり、環境への影響が重視されるようになればチタンの出番が増えることになる。

4. 航空機用チタン合金の時代 (1959年～)

当社と航空機用チタン材料の関係は、日本最初のジェットエンジン(J-3)のブレード用としてAMS4925Aの試作品を納入した頃(1959年)から始まる。翌1960年には米国の航空機メーカーに500kgの純チタン板を輸出している。

Ti-6Al-4Vが米国の航空機で広く使用されており、この材料についての詳しい試験を重ねてその特性の素晴らしさを知ったので、その特許のライセンスをえて、航空機用チタン合金の製造・販売を開始した(1970年)。

商業ベースでの材料の納入は、国産ジェットエンジンFJR710用Ti-6Al-4V鍛造品および純チタン板と、KT-53-13Bエンジン用Ti-6Al-4V鍛造品(1972年)、また機体用は戦闘機F-1と練習機T-2/T-4用Ti-6Al-4V鍛造品(1972年)が最初である。

その後J79-17, Adour, CF-1, XF3-20/30, F30の各エンジンの鍛造品を経て、F-15戦闘機用エンジンF100の国産化納入を開始し(1979年)、引き続き機体F-15用の合金の鍛造品(1980年)や板(1982年)の納入を開始し、航空機用チタンメーカーの体制が整った。

引き続きT-56, F-3, T-55の各エンジン用チタン合金鍛造品の納入を始めたが、本格的な材料開発と製造技術に取り組んだのは、F-15戦闘機機体とF100エンジンおよび民間航空機用V2500エンジンの部品である。

米国で開発されたF100エンジン用部品の国産化のために、Ti-6Al-4Vはもとより、代表的な合金Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo, Ti-6Al-6V-2Sn, Ti-8Al-1Mo-1V, と合金のTi-5Al-2.5Snの型鍛造品、圧延リング品、ブロック、板、棒などを生産することになった。これらの製品の大部分は実体を破壊してマクロ組織とミクロ組織、静的機械的性質のほか、クリープ特性、高サイクルと低サイクル疲労特性、さらには破壊靱性や亀裂伝播特性などが求められる。特性確保などのためにやむをえず製造工程を変更するにはこれら一連の試験をやり直さなければならなかったが、溶解、鍛造、圧延、熱処理、非破壊検査などの技術を一気に向上させることになった。

日米欧で開発した民間航空機用V2500エンジンは徹底した性能向上とコスト削減のため、直径約1700mm、長さ約1200mmのファンケースを2分割だけで作るという設計であったが、いかに余肉を減らし完成品に近い形状に圧延するかが最大のポイントであった。そのため強力な圧延力を持つリング圧延機を自社で設計・製作し、軸方向に内外径と肉厚が変化するリング(プロファイルリング)の圧延技術(本号p.19参照)に加え、保温方法、自動圧延条件、熱処理方法など様々な工夫をこらし、課題を解決した。

その他民間航空機用材料はB-757機体用の主ランディングギアビーム用鍛造ブロックやB-747用鍛造品を機体メーカーに直接輸出を開始した。さらにV2500エンジンの鍛造品、B-757用鍛造品、PW4000エンジン用鍛造品、B-777用板とTi-10V-2Fe-3Al鍛造品、B-737用板、エアバス機体用純チタン板の納入を継続している。

5. 宇宙開発と深海調査船材料の時代 (1970年代～)

5.1 宇宙開発用材料

宇宙開発におけるチタンの用途は、主に合金のロケットタンク用シェル(半球)と気蓄器用などの鍛造品である。半球はNロケットのモータケース(1976年)に始まり、 μ ロケットの窒素タンク、人工衛星ロケット姿勢制御燃料タンク、H₂ロケット用などのタンクに、また半球用板、H₂用圧延リングや鍛造品にも納入した。

気蓄器用はH₂ロケット用のTi-6Al-4VとTi-6Al-4V ELI(1980年)に始まり、H₂ロケット用のTi-5Al-2.5Sn ELI、同用Ti-6Al-4Vを納入している。いずれももっとも高度な品質と信頼性を要求される部品である。

5.2 深海調査船用材料の時代

かつてソ連の潜水艦は1隻あたり数千トンのチタン合金を使用したといわれているが、日本の潜水艦は少量の純チタンの継目無管、配管用溶接管、板を使用しているに過ぎない。米国では潜水艦以外の艦船で、配管やタンクに10~30トン/隻の純チタンが使用されているが、潜水艦に関する情報は無い。

それにくらべて、耐食性と高い比強度(強度/密度)の点から、機能を極限まで追求する深海潜水調査船用材料として、チタン合金が着実に実績を伸ばしている。

“しんかい2000”にTi-6Al-4V ELI製の4個の耐圧容器を納入した(1978年)が、これは当時国内で製造可能な最大5トンの鋳塊から作った厚板を熱間曲げ成形で作ったものである。

当時航空機用チタン合金は量産レベルになく、比較的経験が少ない中で、ロケット用シェルにくらべて肉厚が極端に厚い曲げ成形と本格的に取り組んだ製品であった。

“しんかい2000”の成果は、続く“しんかい6500”の3名の乗員を収容する大型の耐圧容器への挑戦へと繋がりが、“しんかい2000”の10年後(1987年)に半球を納入した。

内径2m、最小肉厚73.5mm、重量約4.8トンのTi-6Al-4V ELIの耐圧球殻が完成するまでには、当時国内最大の9トンの合金鋳塊を均一に溶解する技術、鋳塊を熱間鍛造と圧延で異方性が少なく内部欠陥のない厚さ130mmの厚板にする技術、厚板を熱間プレスで肉厚減少を少なく半球に成形する技術、半球を歪ませず肉厚中心部まで均一な組織をえるための熱処理技術、各工程での超音波探傷技術などを開発した。

これらの技術は、欠陥が存在する場合の組織と破壊のメカニズムの関係などを、部分モデルや実物大モックアップの製作と破壊試験および縮小モデルによる圧壊試験により逐一確認した。

“しんかい6500”の前後には、3000m級無人探査船“ドルフィン3K”や海底中継器無人探査機の耐圧容器用チタン合金や純チタンの鍛造品を納入し、その後10000m級無人深海調査船“かいこう”の耐圧容器用のチタン合金鍛造品を納入した(1991年)。深海や深海の海底を詳しく調査し活用する計画が進んでおり、構造用チタン合金と耐食性チタン合金の需要が期待される。

6. 建築用材料の時代 (1980年代～)

当社の建築用材料の実績は(本号 p.61 参照),ギリシャのパルテノン神殿補修用に納入した純チタンの板・棒・アングル材に始まる(1978年)。これはチタンの熱膨張係数が石材に近いことを利用したものであった。

チタンの耐食性・耐候性と建材としての意匠性に注目した実績が国内で見られるようになり,当社がその将来性に期待して取組み始めたのは,1980年代半ばであった。当時は個人住宅の屋根,看板,門札,鼻隠しなどの小口物件でのスタートであり,施工技術も未熟であったが,ネクタイピンなどでの経験を生かした陽極酸化の発色技術はただちに看板などに適用された。1980年代後半は,建材およびモニュメントとしての種々の可能性が試された。カラー発色モニュメント,発色および素地の箱文字,樋,係船柱と安全柵,寺の屋根,観光汽船の外壁,流雪溝などである。これらは設計上と利用上の問題をクリアにし一応の成果を納めた。

本格的な外壁パネルと屋根への適用は,大阪市・三栄金属本社ビル外壁パネル(1986年)と神戸市・須磨水族園の屋根(1987年)や那覇市・日本生命ビル外装改装工事用エンボス加工パネル(1987年)である。

須磨水族園の屋根は瓦棒板法といわれ,テーパの付いた長尺のチタン板をロール成形後屋根に乗せて組立てるといふステンレス鋼と同じ工法であるが,当社は成形後に両耳が波打ち歪んで見えるポケットウェーブをなくすために,結晶粒度を調整する技術を開発し(本号 p.35 参照),対応した。

実績が伸びたのは公共施設を中心とする外壁パネルと屋根である。とくに注目に値するのは,東京国際展示場“ビッグサイト”のチタン屋根(1993年～1994年)である。本件は他社との共同納入であるが,当社が加古川製鉄所に設置したチタン専用の焼鈍・酸洗(AP)ラインで全量仕上げたもので,反射を嫌う屋根・壁材として光沢度を調整した理想的な表面仕上げである(本号 p.35 参照)。

チタン酸化物の抗菌性・防臭性・防汚性光触媒チタン建材“SPARKT”(本号 p.65 参照)は実用化技術を確認すれば,病院や食品工場などの内装材としての用途が期待される。1998年,兵庫県高砂市の鹿島神社大鳥居の外装パネルにチタンが採用されたが,最近文化財や景観材料としてのチタンの評価が高まっており,期待される分野である。

建築材料にチタンを使うのはクレイジーだといっていた米国のチタンメーカーが最近この分野の需要開発に積極的になっているのも,耐食性と意匠性材料として認知されたことを示している。今後はライフサイクルコスト面からの評価もえられればさらに需要が増えるであろう。

7. 人に優しい材料 - 民生品用途の時代 (1980年代半ば～)

“宇宙時代の金属”をキャッチフレーズにしたチタンが市民生活に浸透した代表的な用途は,めがねフレーム,

腕時計,ゴルフクラブであろう。

チタンの三大特性(軽い,強い,錆びない)から,実用化のかなり以前からめがねフレームへの採用が計画されていたが,部品のろう付け技術が未熟であったので,ろう付けしやすいNi-純チタンクラッド線が先鞭をつけて実用化された。

当社は1980年代半ばから純チタン線の供給を始めたが,最近では強度と弾性を求めてKS100(本号 p.49 参照)のような高強度低合金線や合金線に変わってきている。

1985年,当社の創立80周年記念品として,全社員にチタンフレームの腕時計が配られた。当時の腕時計はフレームをチタン化した程度であり,バンド用を含む材料の納入は1980年代後半になってからである。

KS100は熱間加工性が従来の純チタン並みに良好で,研磨性が良く,傷つきにくい材料として開発したもので(1996年),今後は食器具などへの需要が期待される。

腕時計には,めがねフレームと同様に直接肌に触れても金属アレルギーの心配がないチタンは理想的な材料であるが,チタンにおいてもNi,Mo,Crなしの合金が伸びることになるであろう。

人体中でのチタンの生体適合性は,30年以上前から評価されていた。当社ではこれらの元素を含まないTi-15Mo-5Zr-3AlとTi-15Zr(またはSn)4Nb-2Ta-0.2Pdを実用化した人工股関節を販売している(本号 p.71 参照)。

ゴルフクラブヘッド用にチタンが普及し始めたのは,1990年頃,チタンのロストワックス精密鑄造品が安定供給され始めたことによる。当社は当初鑄造用素材のピレットを供給していたが,材料開発を進める立場から,自から製品を作って社内で販売したり,上市した(1994年)。

ここ10年間チタンヘッドの材質は,Ti-6Al-4VとTi-15V-3Cr-3Sn-3Alが主流であったが,Ti-15Mo-5Zr-3Alは加工と熱処理による強度アップが可能であり評価されている。また新しい傾向の一つとしてフェイス,クラウン,ソールおよびホーゼルの4部品に純チタンを含むそれぞれの材質の組合わせの状態で使用されている。

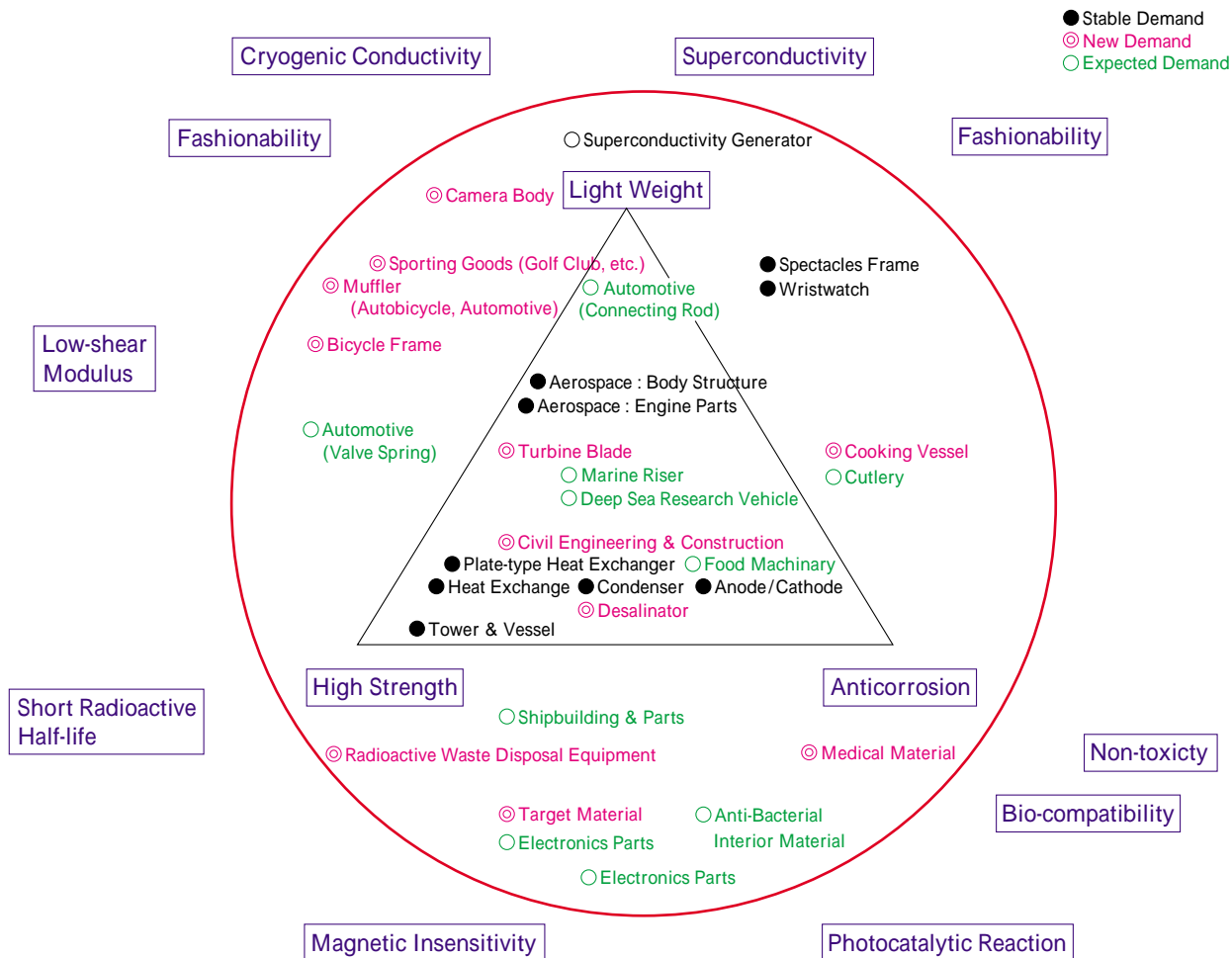
8. チタン技術開発の将来の展望

当社のチタン材料,製造技術および加工技術の変遷を利用分野別に見てきたが,自社開発を含む材料メニューは,純チタン系8種類,耐食性合金8種類と約20種類の高強度合金を数える。

もっとも新しい開発合金KS Ti-9(タイナイン)は冷間コイル圧延が可能なTi-6Al-4V相当の機械的性質を持つ合金で,薄板の製造が容易なため,航空機用から民生品までの幅広い用途への利用が期待される(本号 p.53 参照)。

第1図に当社が取組んだ用途開発が,安定した需要,伸びつつある新しい需要,今後の期待の用途のどこに位置するかを区分して示した。

チタン材料開発の当初,当社は製造技術と材料の開発に取組みながら利用技術の開発と量産効果による価格低



第 1 図 神戸製鋼におけるチタンの用途開発
 Fig. 1 Application development on titanium by Kobe Steel

減で、一気に化学工業とエネルギー分野の用途を開拓した。最近、民生品用途が広がったとはいえ、化学工業とエネルギー産業は現在もチタン需要のベースカーゴであることに変わりがない。

次世代の用途開発は自動車、エレクトロニクス、家庭電化製品、舶用品という潜在的な大口用途と、福祉、健康、スポーツ・レジャーのような個人消費の用途を開拓する必要がある。そのために必要なことは、汎用性材料と価格低減および利用技術の開発である。その意味での材料開発は重要であり、鋳塊を含む生産技術、表面処理技術などが重要になる。

チタン材料メーカーとしての出発点は鋳塊であり、溶解

技術であろう。米国での EB 溶解法とプラズマ溶解法の実用化は目覚ましいものがあるが、低密度介在物 (LDI) の問題や成分管理の面で問題点を残している。誘導溶解法はまだ十分に研究されていない面もあるが、今後の発展が期待できる。将来はより有効なスクラップ回収法と結びつけながら、新規用途の開発と量の拡大を目指したい。

むすび = 現在の製品に関わる技術のほとんどは過去の技術の組合わせである。過去の技術を大切にしながら新しい製品の創造に挑戦していきたい。