

チタン用酸化防止剤の開発

Development of Oxidation Protection Paint for Titanium

高 山 勇^{*(1)}
Isamu TAKAYAMA

抄 録

新日本製鐵はチタン用酸化防止剤を開発した。本酸化防止剤をチタンに塗装するだけで、通常の燃焼ガス加熱中に、チタン表面に酸化抵抗の高いチタンアルミナイド層が生成する。そのため、従来のガラス主体の酸化防止剤は、その効果が不十分であるのに対して、本酸化防止剤は、チタン特有の酸素硬化層の形成を効果的に防止できる。本酸化防止剤を分塊圧延工程に適用すると、酸化によるチタンの損失やスケールの押込みもなく、更に酸化硬化層の研削除去工程を簡略化できる。

Abstract

Nippon Steel Corporation has developed an Oxidation Protection Paint for Titanium (OPPT). When the OPPT is applied to titanium, a titanium aluminide layer with high oxidation resistance is formed on the titanium surface during heating in an ordinary combustion furnace. While the majority of conventional oxidation protection paints, consisting mainly of glasses, do not show a sufficient effect, the OPPT developed by Nippon Steel effectively prevents the formation of a hard oxygen dissolution layer beneath the titanium surface. The application of this OPPT to the ingot breakdown process eliminates titanium loss due to oxidation or rolling-in of scale and simplifies the grinding process for removal of the hard dissolution layer.

1. 緒 言

日本のチタン産業は、過去20年間、電極材や復水器等の産業設備を中心に約5倍、年間生産量約8 000tまでに成長した。今後、より一層の需要拡大には、チタン建材等の新しい民生品分野への本格的進出が必要である。その決め手は、言うまでもなく技術力でチタンを安く製造することである。新日本製鐵もあらゆる方面からの検討を進めている。製造コストの中で、疵に関わる割合は大きい。疵の発生原因は、インゴットの粗大粒径、偏析、熱間加工性の不足、ロールとの焼付き、引っかかり疵、異物の押込み等様々である。その中でも、チタン特有の酸化に起因した疵は、現場の取組みでは解決できない。チタンの酸化の特徴はスケール（チタン酸化物）の生成のみならず、酸素がチタン母材中に拡散し固溶され、硬化層が形成されることである。この硬化層はスケールと異なり、高圧水等のデスケリング装置では除去できず、圧延中にも剝離せず、表面品質を低下させる。そのため、熱間圧延後、次工程での疵発生を防止するために、この硬化層や疵は全面研削し除去される。安全側に研削することもあって、研削コストや歩留まり低下が大きい。ここでは、硬化層形成を効果的に抑制できる酸化防止剤を開発したので報告する。

2. チタンの酸化特性

チタンと酸素の結合エネルギーは、アルミニウム、シリコンと同様に大きい。しかし、酸素を10数 wt%も固溶するのは、チタンだけである。酸素を固溶したチタンは、強度が上がり、伸び値、絞り値は共に低下する。更に、約0.8wt%を超えて酸素がチタン中に固溶されると、伸びは無くなる。

写真1に純チタンを大気中で900℃にて16時間酸化したときの表面近くの断面組織を示す。最表層のルチル(TiO₂)スケールは、積層状

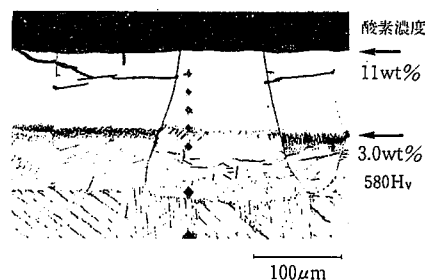


写真1 硬化層の断面組織

^{*(1)} 技術開発本部 光技術研究部 主任研究員

で剥離しやすく、ここではとれて見えない。その下の酸素固溶した硬化層は、約 $300\mu\text{m}$ に及び、硬化層の表面に近い部分は、酸素が α 相安定化元素であるため、変態組織のない約 $150\mu\text{m}$ の粗大な粒に成長している。その粒の内部には、析出物らしきものが見られる。酸化の重量増加で見た挙動を図1に示す。800°Cでは時間の1/2乗則(放物線則)に近くスケールは保護的であり、スケール中での酸素が内方拡散し酸化することが知られている。850, 900, 1000°Cでは数 mg/cm^2 を超えると時間の1乗則(直線則)に近く、スケールは保護的でない。1100°Cでは再び放物線則に近くなり、スケールは保護性を示す。このときのスケールは緻密に焼結された状態となり、マーカー実験からチタンの外方拡散が優勢となっていることが分かる¹⁾。尚、低温側は、400, 500°Cでは、時間の1/3乗則であり、700°Cでは放物線則であることが知られている²⁾。酸素固溶による硬化層の成長挙動を図2に示す。酸素のチタン中の拡散係数を図3に示す³⁾。酸素はチタン中で900°C 1時間で約 $20\mu\text{m}$ 動く。表1に示すように、酸化の重量増加に占める酸素固溶の量は約10~20%程度ある。酸素固溶分の重量増加挙動を図4に示す。固溶による重量増量は拡散律速のため放物線則に近い。表2に示すように、チタンのスケールによるメタルロス(損失厚さ)は、鉄と比較して少ないが、チタンの場合は、重量増加の

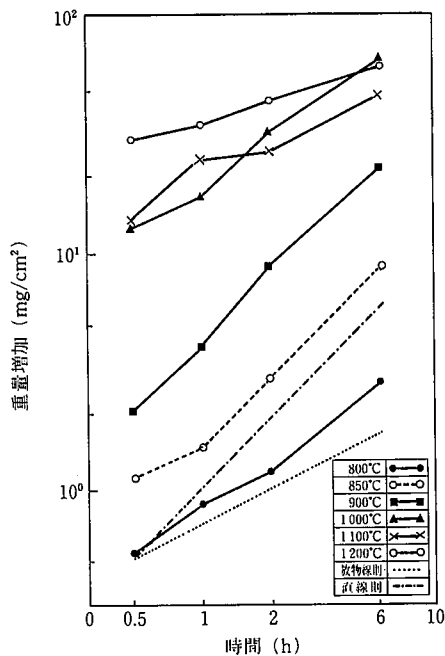


図1 チタンの高温酸化による重量増加挙動

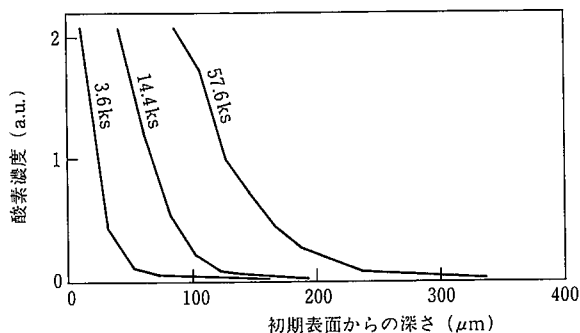


図2 高温酸化によるチタン中への酸素の拡散挙動(900°C 大気中)

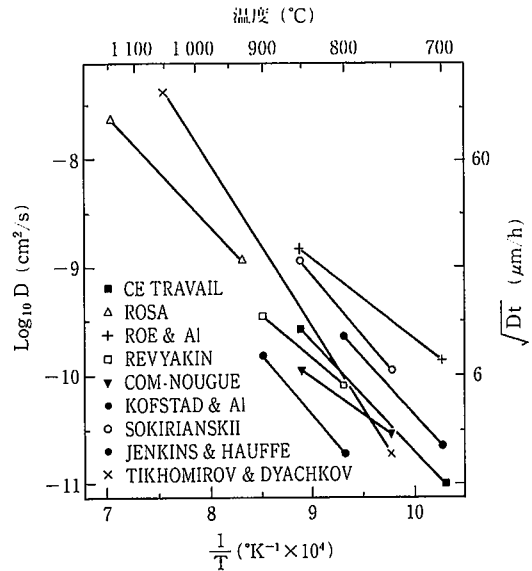
図3 チタン中の酸素の拡散係数³⁾

表1 チタン中への酸素固溶量

時間(h)	1	4	16
酸素固溶量	0.86	1.65	2.66
全重量増加	3.67	13.6	26.4
固溶率(%)	22	12	10.1

CP2種、大気中900°C、(mg/cm²)

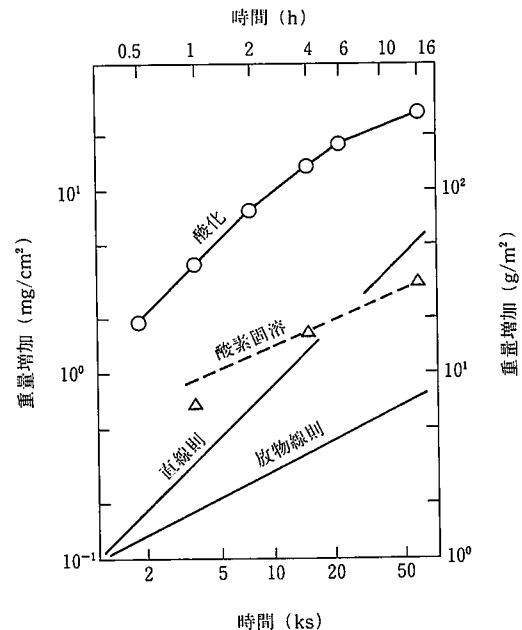
図4 酸化重量増加挙動と酸素固溶重量増加挙動
(CP2種チタン, 900°C 大気中)

表2 チタンと鉄の高温酸化による損失量の比較

	酸化増量 (mg/cm²)	損失厚さ (μm)	硬化層 (μm)	総損失 (μm)
チタン	4	13	100	113
鉄	30	133	0	133

大気中900°C 1時間

高々10～20%の酸素が形成する厚い硬化層を研削除去しなければならぬので、チタンの酸化による損失は、鉄と同じくらいになる。

3. 酸化防止技術

酸化を防止する技術には、合金化、雰囲気加熱、表面処理等がある。チタンについてこれら技術の適用可否を検討した。

(1) 適当な元素を母材中に合金化し、その結果スケールの化学成分を変えて、拡散種の動きを制御する方法、及び選択酸化により保護性の高いスケールを形成させたり、スケールの密着性を改善する方法が知られている。前者の方法は、保護性の有るつまり放物線則を示すスケールが前提となる。しかし、分塊圧延前の加熱温度1000℃前後では、ルチルスケールは保護性がないため、大幅な改善は期待できない。後者の方法はチタンよりも圧倒的に選択酸化され易い元素が必要となるが、該当する元素はない⁹⁾。

(2) 通常の燃焼ガス加熱から窒素雰囲気中の誘導加熱とすると硬化層が格段に薄くなる。窒素は窒化チタン層中の拡散及びチタン中の拡散が、酸素の場合と比較して遅いからである。もちろん、Ar 雰囲気により望ましい。ただし、酸素分圧の低減を徹底しないと、酸化硬化層の形成を十分に抑止できない。

(3) 近年の表面処理技術の進展はめざましく、望みの物を何でもコーティングできる。例えば、白金のイオンプレーティングにより650℃での酸化が全くないことが報告されている。耐酸化性に優れた MCrAlY 系合金の溶射、蒸着の場合、チタンの製造工程中の加熱温度ではチタンとの共晶化物の生成、相互拡散層の形成等の問題があり、タンタル、ニオブの中間層が必要となる⁹⁾。又、酸化物系のコーティングではチタンが酸化物の酸素を奪取するので、酸素を効果的に遮断し得る層の形成可否が問題となる。

(4) 従来の酸化防止剤は鉄鋼材を対象に開発されてきた。適用が容易でコストも安い。酸素との結合が強い割には、軟化点の低い硼珪酸ガラスを主体とするものが多く、鉄に対して著しい効果がある。しかし、チタンに適用すると、スケールの生成は抑止できるが、硼珪酸ガラスはチタンにとっては酸化源となるので、いま問題としている硬化層の防止に役立たない。その例を写真2、図5に示す。

以上に概観したように、酸化防止剤の開発が、費用対効果が大きく現場に適用しやすい。ただし、チタン専用の酸化防止剤を開発する必要がある。

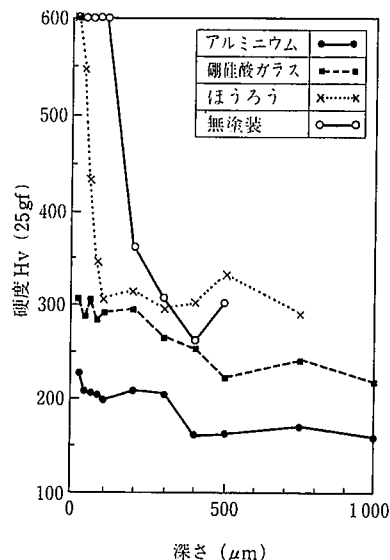


図5 アルミニウム系とガラス系酸化防止剤を塗装し加熱したチタン表層部の断面硬度分布

4. 酸化防止剤の要求特性

酸化防止剤として以下のことが望まれる。

- (1) 低コスト : 疵とり費用を超えると開発の意味はない。
- (2) 現場適用性 : インゴット、スラブに容易に適用できること。
- (3) 硬化層形成抑制: チタン母材中への酸素の拡散を抑止するもの。
- (4) 圧延時の無害性: ロール損傷やチタンへの食込みのないこと。
- (5) 除去の簡便性 : 防止層除去がショット等で可能なこと。
- (6) 全面保証性 : 機械で摺んだり、支持体と擦ったりして、部分的に剥げるのは避けがたい。しかし、酸化部と酸化防止部の違いが明瞭であれば部分研削すれば全面保証できる。

ガラス系酸化防止剤は(3),(4),(6)が問題となることがある。本酸化防止剤は上記要求をすべて満足する。

5. アルミニウム系酸化防止剤の開発

本開発の酸化防止剤の組成を表3に示す。写真3、図6にラゴ試験後の酸化防止効果を示す。酸化防止剤を塗装することで約400 μm

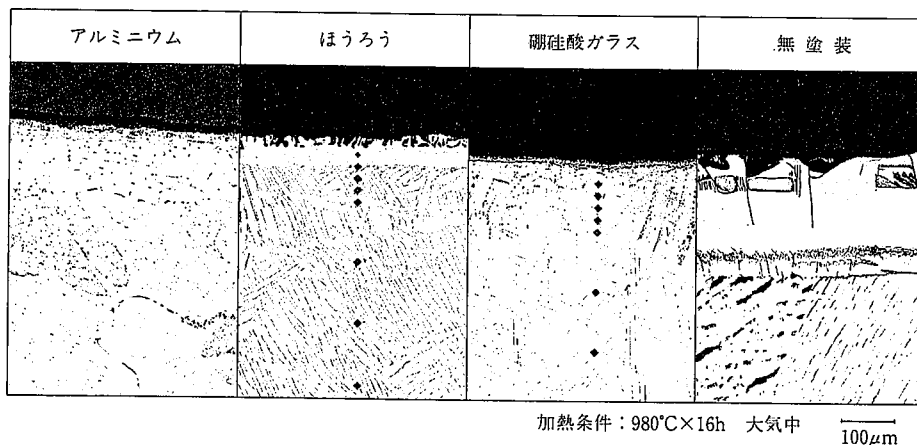


写真2 アルミニウム系とガラス系酸化防止剤を塗装し加熱したチタン表層部の断面組織

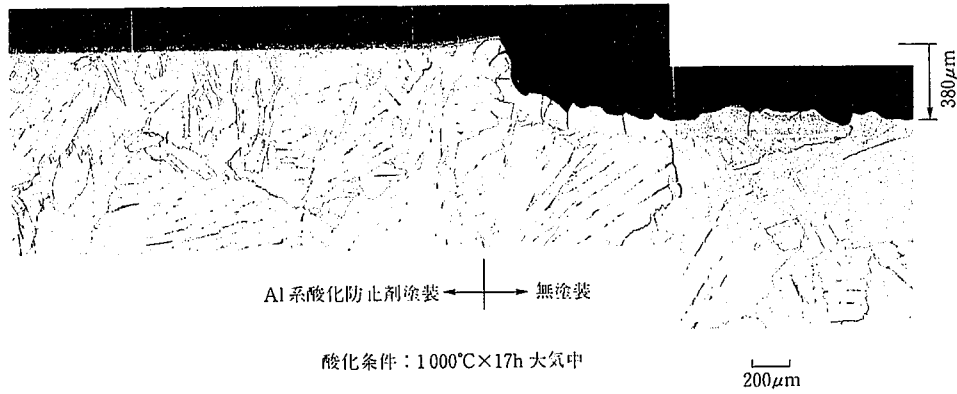


写真 3 アルミニウム系酸化防止剤の効果

表 3 チタン用アルミニウム系酸化防止剤の構成

成分	重量部	詳細
アルミニウム	100	フレーク状、ステアリン酸被覆
バインダー	15-40	アルキド樹脂、金属ナフテン酸塩含
粘度調整剤	約150	厚塗装用：トルエン、薄塗装用：キシレン

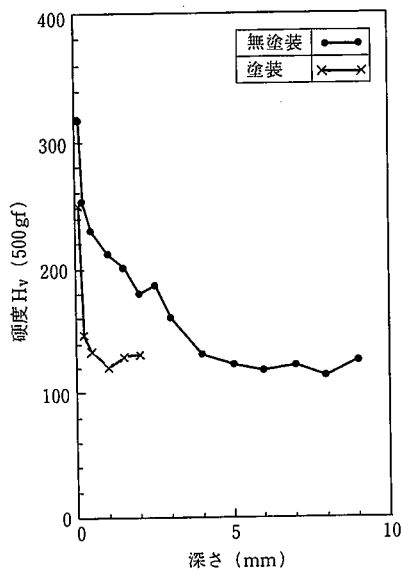


図 6 アルミニウム系酸化防止剤の有無による硬化層の抑制状態

のスケールロスと約4mmの硬化層の両方が防止される。

(1) 主剤はフレーク状の金属アルミニウム粉末である。アルミニウムを選定した理由は、大気中加熱の昇温中に、チタンとアルミニウムが反応し耐酸化性に優れる $TiAl_3$ を形成することを見出したことによる。又、バインダーは、酸化防止に有害なので、バインダーをできる限り少なくするが、フレーク状の形態のため、塗装性、密着性を維持することができる。

(2) バインダーにアルキド樹脂を選定した理由は、使用量を限定することで、加熱に際して、緩慢に分解、気化するからである。アルミニウム粉末をチタン表面に固定するのに必要な最低限の量とするのが要点である。

(3) 粘度調整剤は塗装性を向上させるのに必要で、厚い塗膜が必要な高温用には速乾性のトルエン、薄い塗膜で良いときはキシレンを

適量用いる。

(4) 塗装方法はエアレスガンによる。上記の組成のため、酸化防止剤に伸びがなく、はけ塗りでできないので、吹付け塗装を行う。特に厚く塗装する場合、エアスプレイガンを使うと塗膜に気泡ができるのでエアレスガンが良い。

6. 酸化防止メカニズム

アルミニウム系酸化防止剤をチタンに塗装後、大気中で加熱昇温していく過程に沿って、写真4、図7をもとに説明する。

(1) 400 °Cから樹脂が分解しはじめる。アルミニウムフレークは積層状態でチタン上に留まる。

(2) アルミニウムの融点660°C以上になっても、写真4から分かるように溶融アルミニウム層の様なものはできず、アルミニウムフレークの積層状態のままである。

(3) 700-900°Cでチタンとアルミニウムの反応は活発に起こる。アルミニウムの酸化も活発になるが、図7から分かるように800°Cまでは粉末中の金属アルミニウムは十分残存している。

(4) 1000°Cではアルミニウムは完全に酸化されアルミナになる。

又、チタンとアルミニウムの微視的な反応過程は図8のように推定している。すなわち、

(1) アルミニウム粉末の表面に薄いアルミナが形成され内部の金属アルミニウムが高温まで残存する。

(2) 薄いアルミナ皮膜中をチタンイオンが拡散透過し、 $TiAl_3$ をアル

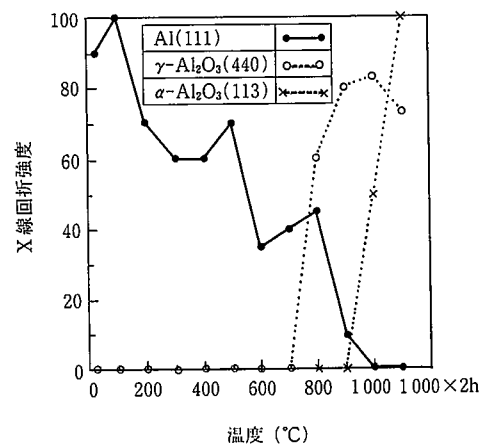


図 7 昇温中のアルミニウム系酸化防止剤の酸化状況

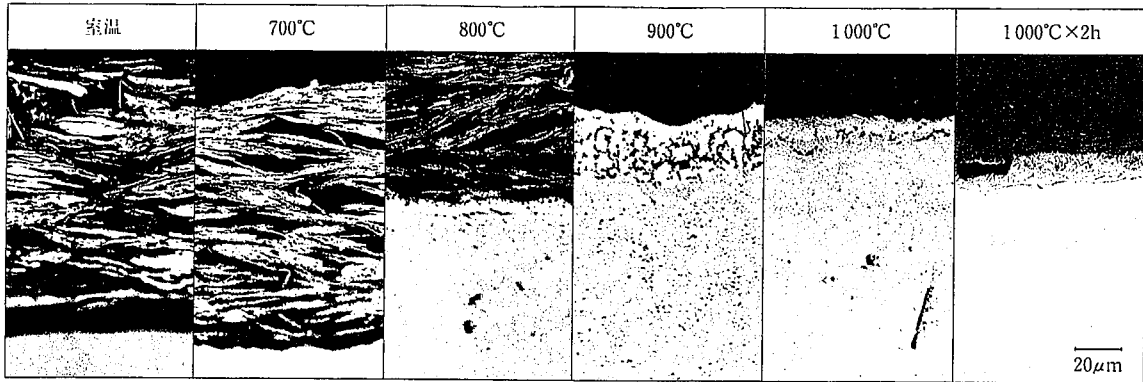


写真 4 アルミニウム系酸化防止剤の昇温過程での耐酸化皮膜形成状況

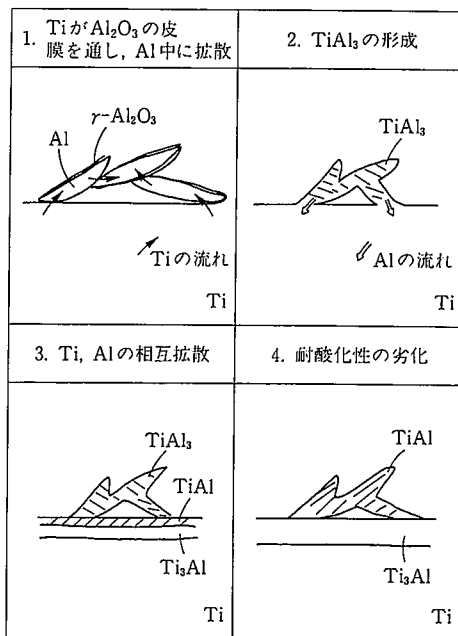


図 8 アルミニウム系酸化防止剤とチタンとの反応進行状況の推定図

ミニウム粉末内部に形成する。この反応が、発熱反応のため爆発的にチタンとアルミニウムの反応が進む。

(3) 塗膜が薄い場合は、1000°C以上で長時間になると、初期に生成した TiAl_3 はチタンとアルミニウムの相互拡散が進み、しだいに TiAl や Ti_3Al に変わるとともに耐酸化性も劣化していく。

7. 実生産適用試験

適用工程は分塊圧延工程である。写真5に示すようにインゴット半分に酸化防止剤を塗装し、従来のスラブ手入を全面表面研削から、ショットブラストと部分研削に変更し、歩留まり向上と精整コストの低減効果を調べた。

(1) 分塊圧延後の表面肌：写真6に示すようにルチルスケールの押込みはなくなり凹凸が緩やかになる。酸化防止部が圧延されると圧延方向に直交して灰白色の筋ができるので、酸化部との区別が明確である。

(2) 酸化防止効果：写真7に酸化防止剤を適用したスラブの断面組織を示す。硬化層の形成がなく優れた硬化層抑制効果を示す。図9

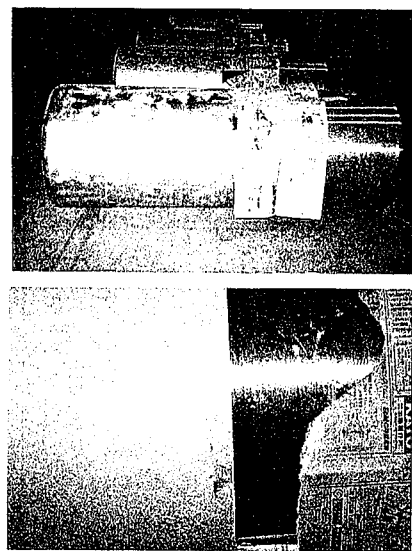


写真 5 アルミニウム系酸化防止剤を塗装したチタンインゴット

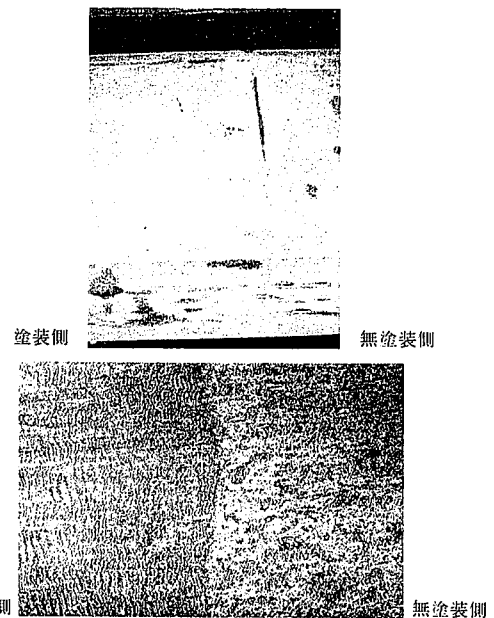


写真 6 アルミニウム系酸化防止剤の有無による分塊圧延後の表面肌の違い

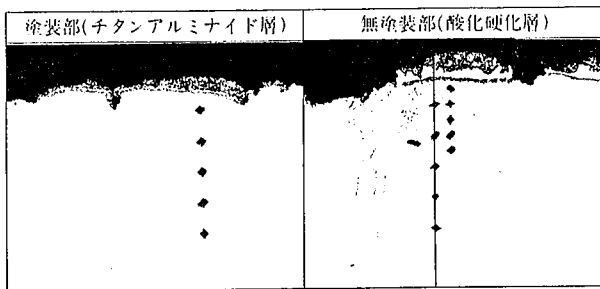


写真 7 アルミニウム系酸化防止剤の有無による分塊圧延後の表層組織の違い

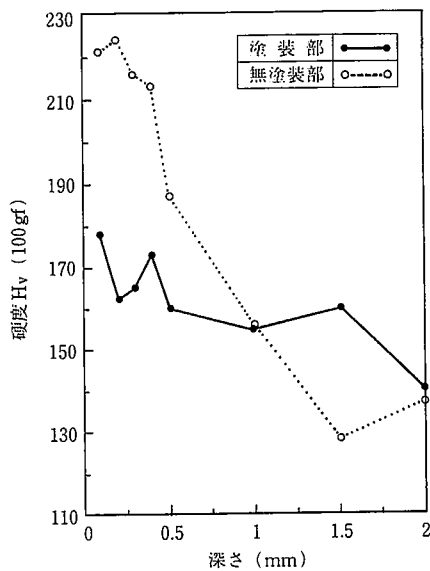
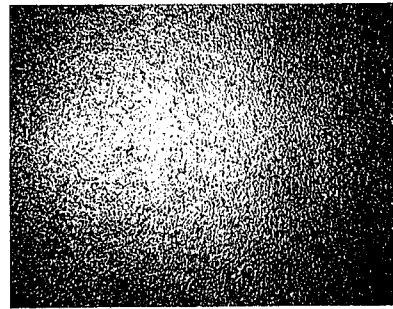


図 9 アルミニウム系酸化防止剤の有無による分塊圧延後の表層硬度の違い

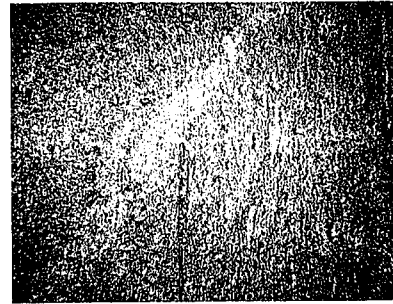
から分かる様に厚い硬化層がないので研削する必要がない。

(3) スラブの表面肌：再加熱スラブ圧延，ショット後の表面肌を写真 8 に示す。明らかに塗装部の表面肌は優れている。尚，再加熱温度は比較的低いので本酸化防止剤を適用せずそのまま加熱した。

(4) 本スラブを厚板圧延したものは，表面品質上の問題がないことが確認された。



塗装部



無塗装部

写真 8 アルミニウム系酸化防止剤の有無によるスラブ圧延後の表面肌の違い

8. 結 言

- (1) 疵除去工程での省略，簡略化を狙ってアルミニウム系酸化防止剤を開発した。
- (2) 現場試験で優れた酸化防止効果，疵低減効果を示し，疵除去工程を簡略化できた。
- (3) 現在，実生産への適用，使用工程の拡大，合金への適用が進められている。

参 照 文 献

- 1) 高山 勇：鉄と鋼，(7)，S1639(1986)
- 2) Kofstad, P.: High-temperature Oxidation of Metals. John Wiley & Sons Inc., 1966, 169p
- 3) Dechamps, M. et al.: Titanium and Titanium Alloys. 2. Plenum Press, 1976, 1045p
- 4) Coddet, C. et al.: Titanium 80.4, Metall. Sci. of AIME. 1980, 2755p
- 5) U.S. Patent 5049418. 1991 Sep. 17