

補助事業名	環境研究総合推進費補助金循環型社会形成推進研究事業（平成 25 年度～平成 27 年度）
所管	環境省
研究課題名	水素を利用したチタン合金切削屑の高効率再資源化技術の実用化研究
課題番号	3K133002
研究代表者名	近藤勝義（国立大学法人大阪大学接合科学研究所）
国庫補助金	104,510,000 円（うち平成 27 年度：40,932,000 円）
研究期間	平成 25 年 5 月 15 日～平成 28 年 3 月 31 日
本研究のキーワード	チタン切削屑、水素化熱処理、機械粉碎加工、脱水素化同時焼結、再生チタン素材、引張強さ、疲労強度、圧密化挙動、スケールアップ化、集合組織、変形双晶
研究分担者	梅田純子（国立大学法人大阪大学接合科学研究所）

研究概要

1. はじめに（研究背景等）

BRICs に代表される新興各国での産業および経済の急激な発展により世界のエネルギー消費量は年々、増加し続けており、これに伴う環境破壊や資源枯渇、エネルギー不足といった問題も深刻化の一途をたどっている。特に、二酸化炭素（CO₂）を主とした温室効果ガスによる温暖化現象に起因する様々な環境問題への対応は、地球規模での最重要課題である。その有効策の一つとして「CO₂排出量削減を目指した各種汎用輸送機器の軽量化とその開発を可能とする新素材の実用化」が考えられる。材料科学の観点からは、マルチマテリアル設計の構築および実用化によって、輸送機器産業における各種移動体の燃費効率の大幅改善（省石油資源効果）と CO₂ ガス排出量の大幅削減（環境負荷低減）が期待できる。その一例として、機体軽量化による経済効果の大きい航空機産業が挙げられる。特に、グリーンイノベーションの観点から、次世代航空機の重点課題は、省エネ・低コスト化と環境問題の両者に有効な省エネルギー技術開発であり、機体の軽量化は重要な方策である。その実現のため、鉄鋼やアルミに比べて高い比強度・比剛性を有する炭素繊維強化樹脂（CFRP）の利用は有効である。例えば、米国・ボーイング社 B787 機やフランス・エアバス社 A350XWB 機では、重量比で全体の約 50% に CFRP を採用している。その際、CFRP シート素材を構造的に支えるストリンガーやフレームなどの補強部材、或いはそれらと CFRP 材を締結するファスナーやボルトなどの締結部品には、両者間の電位差による金属素材側の腐食現象を抑制する観点から、炭素との電位差が小さく、また耐腐食性に優れたチタン合金が従来のアルミ材に替わって採用されている。ゆえに、軽量化効果が大きい CFRP 素材の採用比率の増加に伴い、近年は民間航空機向けチタン素材の使用量も世界的に急増している。

他方、チタンはレアメタルの一種であり、有効な再資源化技術の構築が不可欠である。航空機用チタン部材のほぼ 100% が「切削加工品」であり、材料歩留りは約 40% と低く多量の切粉（切削屑）が発生する。しかも、チタンは活性金属ゆえに燃え易く、切粉を固化した状態で再溶解した場合でも燃焼し、再生率は 30% 程度に留まる。また、素材の均質性の観点から真空アーク溶解、或いは電子ビーム溶解を 2 回実施するため、多量のエネルギー消費を伴う工程である。このような低再生率およびエネルギー消費がチタンの素材価格の更なる高騰を助長する要因でもある。一方、航空機メーカーの指定・認定工場のみで素材や部品の生産・加工が行われているため、チタン切削屑の回収ルートは既に確立しており、不純物の混入を避けて高い回収率で安定的に切削屑の収集が実現されている。

このように世界市場で発生・流通するチタン切削屑を高い材料歩留りのもとで再資源化できる廉価なりサイクルプロセスの基盤構築が急務といえる。

2. 研究開発目的

本研究事業では、高温真空溶解製法によるチタン切削屑の再生工程を経由せず、完全固相状態において切削屑を直接、素原料として高歩留りで再生できるリサイクル技術の基盤プロセスの開発とスケールアップ化に関する検証を目的とする。その結果、①製造工程内での省エネ効果（エクセルギー損失の最小化）と②製品（チタン素材）使用時のCO₂ガス排出量の削減効果といった2つの環境対策の実効に寄与できるものとする。具体的には、チタンが水素成分を含む際に脆性な水素化チタンを生成し、これによりチタン素材の延性が低下するといった問題に着目し、チタン合金切削屑と水素の反応において酸素や炭素などの不純物を除去した後、脆性な水素化チタン粉末を作製し、機械粉碎により切削屑を破碎することでチタン原料粉末に仕上げる。その後、既存製法である成形・焼結・押出工程を経由して水素を除去し、バージン材と同等性能を有するチタン合金素材を再生する。本研究事業における主たる課題は、水素化反応機構の解明とその際の不純物除去技術、水素化チタン粉末の緻密化成形技術、焼結過程での脱水素化技術の開発である。また、水素成分の熱分解過程において、極僅かの残留水素量を利用してチタンの相(phase)制御による再生チタン素材の特異な集合組織を通じて、ヤング率および耐力の向上といった力学特性の向上といった新たな材料設計構築についても検討を行う。これらの技術的な課題解決を通じて、航空機産業をはじめとする輸送機器分野でのCO₂ガス排出量の削減に貢献するチタン合金から発生する切削屑の高効率再資源化・再生プロセスの実用化を目指す。

3. 研究方法

チタン合金部材の切削時に発生するmm単位の切粉表面には切削油が付着するものの、認定工場では他の金属切粉と混合しないように管理・保管されている。このような良質切粉は、切削油由来の炭素や大気酸化による酸素が唯一の不純物である。既往研究ではアルミ切粉を溶解せず、直接固化して素材を再生する製法が報告されている（例 K. Kondoh et al., Mater. Trans., 7 (2003) 1276-1283）。アルミ切粉もmm単位ゆえ、押出加工による完全緻密化は困難であり、得られたアルミ素材内部に微小空隙が存在する。他方、航空機用素材は「無欠陥」が前提ゆえ、緻密化に有効な数十 μm の微細粉末が必要である。しかしながら、mm単位の切粉を μm レベルにまで微細加工する際、表面酸化や粉碎費の増加といった品質と経済性の両面において大きな課題がある。

そこで、優れた経済性のもとで完全緻密化に適した微細なチタン切粉を得ると同時に、切粉中の酸素・炭素の含有量を既存のチタン材と同等以下に管理した上で、再溶解せずに直接固化によって切粉から無欠陥の完全緻密素材を再生できるリサイクル技術の開発を目指す。

【平成25年度】金属の脆化現象を誘発する水素のネガティブ効果に着目し、水素雰囲気での熱処理によりチタン切削屑への水素吸蔵を促し、脆い水素化チタンとした上で常温粉碎により所定の粒子径を得る。その際、水素により切削屑表面の酸素・炭素の還元分解除去技術も併せて確立する。

【平成26年度】示差熱重量分析・高温X線回折により上記の水素化チタン微粉末の熱分解挙動を解明し、水素の完全除去に有効な熱処理条件を実験的に検証する。他方、粉末の緻密化に向け、粒子再配列・破碎充填機構に基づく圧縮成形モデルを用いて抽出した最適固化条件の有用性に関する実証実験を行う。両成果に基づき、水素化チタン粉末固化体の水素除去同時焼結プロセスを構築し、現行のバージン素材と同等の強度特性の発現を実証する。

【平成27年度】民間企業（焼結部品メーカー）の生産設備を利用し、チタン切削屑の水素化処理＋粉碎加工＋脱水素化・焼結の連続加工熱処理を行い、直径300mm程度の大型ビレット体の試作・特性評価を通じて、完全緻密化の検証と本開発製法のスケールアップの可能性を実証する。

4. 結果及び考察

(1) チタンと水素の反応挙動解析

チタン切削屑中に脆性な水素化チタンを生成すべく、まず、示差熱重量分析装置を用いてチタン切削屑と水素ガスとの反応挙動を調査した結果、600℃以上の水素ガス雰囲気での熱処理によりチタン合金切削屑は水素を吸収することで顕著な水素量の増加が確認できた。また、XRD結果において600℃と800℃での熱処理材では、原料の切削屑に見られないTiH₂に相当する回折ピークが明瞭に検出された。上記の水素量の増加現象を勘案すると、600℃以上の熱処理によりチタンの水素化反応が進行したことで水素化合物が生成したと考えられる。

(2) 水素含有チタン合金切削屑の粉砕加工性の評価

TiH₂成分を含まない原料の切削屑（未熱処理サンプル）と 400℃の熱処理サンプル（水素含有量は原料と同等レベル）では、10min 経過後において原料で見られる連続した切削屑が残存している。これに対して、TiH₂を含む 600℃と 800℃の熱処理試料では全て粉末状態に粉砕されており、水素を吸収して脆性な TiH₂成分を含むことで歩留り 100%のもとで機械粉砕加工性が著しく改善した。また、1 時間の粉砕加工後において、600℃以上の水素化熱処理を施したチタン切削屑では、目標とする粒子径（平均粒径 200 μm 以下）を十分に満足する 111~162 μm を達成しており、本プロセスにより粉末冶金用原料粉末として利用可能な粒子径を実現できると考える。さらに、実験室レベルでの粉砕加工結果に基づいて、生産用ロッキングミル装置を用いてスケールアップ化する際にも十分な経済性が確保できることを検証した。

(3) 脱水素化同時焼結プロセスの開発

上記の水素化熱処理後に粉砕加工を施した微粉末を成形固化した後、アルゴンガス雰囲気中で焼結した結果、成形体の相対密度 84.7%に対して、焼結温度の増加と共に相対密度も増大し、通常の焼結温度である 1000℃では 96.2%に達した。この値は純 Ti 粉末を用いて同一温度で焼結した際に得られる相対密度と差異はないことから、脱水素化同時焼結による緻密な焼結体の作製は可能であることを実験的に検証できた。純チタン粉末では、 α/β 同素変態温度が 885℃であることから焼結（800℃）時の相は α 相のみであるのに対して、水素化チタン粉末では、素地中に含まれる水素が β 相に対する安定化元素であり、 α/β 同素変態温度を低下させることから脱水素化同時焼結過程において β 相を経由する。その際、固相焼結現象を支配するチタン（ β 相）の自己拡散係数は α 相の場合と比較して 2 桁程度大きくなることから水素化チタン粉末圧粉体では、より早く焼結反応が進行したと考えられる。

(4) 水素化チタン粉末の圧密化挙動の解析

3 項修正型 Cooper-Eaton 圧縮式を提案し、粉砕加工を施すことで異なる粒度分布と見かけ密度を有する水素化チタン粉末の圧密化機構を解明すると共に、その妥当性を検証した。その結果、脆性な水素化チタン化合物を含むことで成形固化による圧縮過程において、粉末内部に発生する微量な亀裂に伴って空隙が形成し、それを充填するためのミクロな粒子再配列機構が作用することで、延性を有する純チタン粉末と同程度の緻密化（相対密度）が進行し、表面欠陥などを有さない健全な圧粉成形体が得られることを確認した。

(5) 水素化処理を施したチタン切削屑からの再生素材の特性

再生チタン材の応力-ひずみ線図は、バージン材とほぼ同様の挙動を示し、粉末間結合強度の観点から、特に注目すべき破断伸びも 25%前後とほぼ同等かつ十分な延性を示す値となった。また、破断面観察においては、両者とも延性破壊を示すディンプル破面を呈しており、上述の応力-ひずみ曲線の挙動と対応して、引張試験時の応力伝達に耐え得る十分な強度を有する粉末間結合を形成していることが明らかとなった。また、回転曲げ疲労試験機を用いて再生チタン材の疲労限界を測定した結果、市販の JIS 規格純チタン材と同等以上の疲労強度特性を有することを実証した。Ti-64 合金切削屑を用いた再生材についても同様に評価した結果、バージン材との差異はなく、いずれも規格値 ASTM B348(5) を満足する引張強さ、耐力および破断伸びを示した。

(6) スケールアップ化再生素材の力学特性評価

引張強さに関して、平均値はいずれのロットにおいても目標値である 1000MPa 以上を達成しており、また下限値に関してもその値を満足した。標準偏差 σ を算出したところ、各ロットにおいて 27.6MPa、23.3MPa、30.4MPa となり、平均値-2 σ の値は 1012.8MPa、1000.4MPa、1027.2MPa であることからロット毎の母集団全体で目標値を満足する確率は 96~98%であった。なお、破断伸びはいずれも目標値の 15%を遥かに凌いでおり、スケールアップ化再生素材も高い延性を示した。

(7) 残留水素を活用したチタン素材の高次機能化

既往研究ではチタン合金における水素含有量の増加に伴い、引張強さや破断伸びの顕著な低下が報告されてきたが、本研究では、僅か 0.2~0.3wt%の微量水素が α -Ti の相変態挙動と集合組織形成機構に及ぼす影響を解明し、剛性および耐力の向上に寄与することを明らかにすると共に、脆性ながらも硬質な水素化化合物が微細分散すること変形双晶の進展を抑制して一様な変形を伴い、破断伸びが向上するといった新規な現象を発見し

た。これらの結果を通じて、従前より負の材料因子とされた水素原子を活用したチタン材の高強度・高延性化に向けた新たな材料設計指針の可能性を見出した。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

本研究成果であるチタン切削屑の再資源化と健全な再生チタン素材の創製に関して、既往研究では金属材料において「負の因子」とされてきた水素原子を活用し、その特徴である脆性と非燃性を活用した革新的なリサイクルプロセスを構築した。具体的には、現行の真空再溶解工程によるチタン切削屑の再資源化において、低い再生歩留りであったが、水素化熱処理によりチタン切削屑を安全かつ短時間で粉砕加工し、100%の回収率のもとで粉末冶金用原料とすることで顕著な歩留り向上を実現した。また、粉砕した水素含有チタン微粉末の成形固化挙動を圧密化モデルにより定量解析することで、脆性に起因する粉末の破碎過程での粒子再配列現象を利用して健全な成形固化体の作製に成功した。さらに、脱水素化同時焼結プロセスの開発によって市販のチタン合金素材（バージン材）と同等の引張強さ、破断伸び、疲労強度を有する再生チタン素材の創製を可能とした。このように従来の真空アーク／電子ビームを用いたチタンの再溶解製法では、2000℃を超える高温での溶解工程を2回經由して素材が製造されるが、本プロセスでは600～1000℃での熱処理によりチタン切削屑からのチタン素形材の再生が可能となり、顕著な省エネ・低コスト化に資するリサイクルプロセスの基盤構築に寄与するものと考えられる。

他方、上述の通り、既往研究ではチタン合金における水素含有量の増加に伴い、引張強さや破断伸びの顕著な低下が報告されてきたが、本研究では、僅か0.2～0.3wt%の微量水素が α -Tiの相変態挙動と集合組織形成機構に及ぼす影響を解明し、剛性および耐力の向上に寄与することを明らかにすると共に、脆性ながらも硬質な水素化合物が微細分散すること変形双晶の進展を抑制して一様な変形を伴い、破断伸びが向上するといった新規な現象を発見した。これらの結果を通じて、従前より負の材料因子とされた水素原子を活用したチタン材の高強度・高延性化に向けた新たな材料設計指針の可能性を見出した。なお、本成果に関して、大阪大学にて大学院生が博士号（工学）を取得するに至った。

(2) 環境政策への貢献

①Ti 切削屑の固相リサイクルによる製造工程内での省エネ効果

現状のチタン切削屑の真空再溶解工程における切屑の歩留りは約30%であり、残りの70%は新塊チタン原料を利用する。2004年に米国で開催された国際での講演資料に基づく、インゴット（熱間鍛造や熱間押出などの2次加工前の素形材）状態での製造加工費は約805円/kgと試算される（ここでは、鉬石原料や回収した切削屑などの素原料費用は含まない）。他方、本研究で開発したチタン切削屑の再生工程（水素化熱処理（600℃）＋機械粉砕加工＋成形固化＋脱水素化同時焼結（1000℃）の連続プロセス）によるインゴットの製造加工費は約73円/kgと試算される（本研究成果を熱処理、粉砕加工、粉末冶金メーカー各社に開示して得た概算見積に基づく結果）。また、前述のように従来の溶解製法による切屑のリサイクル工程では、歩留まりが低いことに加えて、溶解温度がチタンの融点を超えて2273K付近まで上昇する。これに対して、本研究で開発した固相状態での切屑から粉末への再生プロセスでは、1073K付近での熱処理となるため、エネルギー消費量は現行の再溶解製法と比較して顕著な減少が期待できる。

②鉄製補強材から廉価再生Ti材への代替とCFRPの更なる使用促進による軽量化に伴うCO₂排出削減

上記の試算結果を踏まえ、インハウスでのチタン製部品の生産から切削屑回収と、その後の再生工程を想定し、原料素材費を含めた再生チタン素材の単価は、現行の再溶解素材に対して約28%のコスト削減が可能と試算できる。また、微量の残留水素を活用したチタン合金の更なる高強度化・高延性化を実現することで素材の性能、品質および信頼性の向上が期待できる。このような低コスト・高機能化の達成により再生チタン素材の使用率の拡大が見込まれ、CFRP素材の適用部材の拡張が可能となると共に、補強部材においても鉄鋼製部材から本開発チタン材への代替が期待できる。定量的な効果に関しては、産業界との今後の更なる調査・解析が必要ではあるが、上述のように本研究成果を活用した廉価・再生チタン材の実用化の利用において、機材重量の更なる軽量化に資することで燃費改善とCO₂ガス排出削減に寄与できると考える。

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

特に記載すべき事項はない。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付論文>

- 1) T. Jones, K. Kondoh, T. Mimoto, N. Nakanishi, J. Umeda: The Development of a Ti-6Al-4V Alloy via Oxygen Solid Solution Strengthening for Aerospace & Defense Applications, *Key Engineering Materials*, 551, (2013), 118-126
- 2) 三本嵩哲, 李樹豊, 梅田純子, 近藤勝義: 水素によるチタン焼結押出材の高強度発現機構, *粉体および粉末冶金*, 60, 11, (2013), 467-474
- 3) L. Jia, B. Chen, S. Li, H. Imai, M. Takahashi, K. Kondoh: Stability of strengthening effect of in situ formed TiCp and TiBw on the elevated temperature strength of (TiCp+TiBw)/Ti composites, *Journal of Alloys and Compounds*, 614, (2014), 29-34
- 4) L. Jia, S. Li, H. Imai, B. Chen, K. Kondoh: Size effect of B4C powders on metallurgical reaction and resulting tensile properties of Ti matrix composites by in-situ reaction from Ti-B4C system under a relatively low temperature, *Materials Science & Engineering A*, 614, (2014), 129-135
- 5) K. Kondoh, B. Sun, S. Li, H. Imai, J. Umeda: Experimental and Theoretical Analysis of Nitrogen Solid-Solution Strengthening of PM Titanium, *International Journal of Powder Metallurgy*, 50, 3, (2014), 35-40
- 6) L. Jia, B. Chen, S. Li, H. Imai, K. Kondoh: Pinning Effect of In-Situ TiCp and TiBw on the Grain Size and Room Temperature Strength of (TiC + TiB)/Ti Composites, *KONA Powder and Particle Journal*, 32, (2015), 264-269
- 7) S. Li, K. Kondoh, H. Imai, B. Chen, L. Jia, J. Umeda: Microstructure and mechanical properties of P/M titanium matrix composites reinforced by in-situ synthesized TiC-TiB, *Materials Science & Engineering A*, 628, (2015), 75-83
- 8) T. Mimoto, J. Umeda, K. Kondoh: Titanium Powders via Gas-Solid Direct Reaction Process and Mechanical Properties of Their Extruded Materials, *Materials Transactions*, 56, 8 (2015), 1153-1158

(2) 主な口頭発表 (学会等)

<国際学会発表>

- 1) K. Kondoh, S. Li, S. Bin, T. Mimoto, H. Imai, J. Umeda: Pure Titanium with High Strength and Excellent Ductility by Solid Solute Oxygen Strengthening via Powder Metallurgy Route, *Materials Science & Technology (MS&T) 2013*, 3004-3008, Montreal, Canada, (2013.10.27-31)
- 2) T. Mimoto, J. Umeda, K. Kondoh: Microstructures and Mechanical Properties of Extruded Powder Metallurgy Pure Ti Materials by Gas-Solid Reaction Process, *Materials Science & Technology (MS&T) 2014*, Pittsburg, USA, (2014.10.12-16)
- 3) K. Kondoh, T. Mimoto, J. Umeda, H. Imai, L. Jia: State-of-Art of Powder Metallurgy Titanium, *2ndJWRI-MSE Workshop on Materials Design and Joining 2015*, Taipei, Taiwan, (2015.1.7-8)
- 4) T. Mimoto, J. Umeda, K. Kondoh: Strengthening Behavior and Mechanisms of Extruded Powder Metallurgy Pure Ti Materials Reinforced with Ubiquitous Light Elements, *TMS 2015*, Orland, USA, (2015.3.15-19)
- 5) K. Kondoh, L. Jia, T. Mimoto, J. Umeda, H. Imai: A small solute oxygen and silicon elements enhancing strength and ductility of pure titanium matrix composite, *TMS 2015*, Orland, USA, (2015.3.15-19)
- 6) K. Kondoh: State-of-the-Art in Metal Matrix Composites Reinforced with Carbon Nanotubes by Powder Metallurgy Process, *Nanotech France 2015*, Paris, France, (2015.6.15-17), (Plenary Talk)
- 7) T. Mimoto, J. Umeda, K. Kondoh: Mechanical Performance and Microstructure of Extruded Pure Ti Based Materials Reinforced with Nitrogen and Hydrogen via Powder Metallurgy Route, *Ti-2015: The 13th World Conference on Titanium*, San Diego, USA, (2015.8.16-20)

- 8) K. Kondoh: State of The Art PM Ti Materials with Ubiquitous Light Elements, PM Titanium 2015, Lüneburg, Germany, (2015. 8. 31-9. 3), (Invited Talking)
- 9) K. Kondoh, T. Mimoto, Y. Yamabe, J. Umeda, H. Imai: Fundamental Properties of PM Ti Materials with Nitrogen Solid-solution and TiN Particle Dispersion, TMS2016, Nashville, USA, (Feb. 14-18, 2016)
- 10) T. Mimoto, J. Umeda, K. Kondoh: Strengthening Behavior and Mechanisms of Extruded Powder Metallurgy Ti Materials Reinforced with Ubiquitous Light Elements, TMS2016, Nashville, USA, (Feb. 14-18, 2016)

<国内学会発表>

- 1) 三本嵩哲, 李樹豊, 梅田純子, 近藤勝義: 水素を活用したインプロセス組織構造制御による純チタンの高次機能化, 軽金属学会第 124 回春期大会, 79-80, 富山, (2013. 5. 18-19)
- 2) 近藤勝義, 三本嵩哲, 李樹豊, 今井久志, 梅田純子: 軽元素によるチタン焼結材料の高強度・高延性発現機構, 粉体粉末冶金協会平成 25 年度春季大会 (第 111 回講演大会), 124, 東京, (2013. 5. 27-29), (招待講演)
- 3) 近藤勝義, 三本嵩哲, 李樹豊, 今井久志, 梅田純子: 酸素固溶強化純チタン粉末材の強化機構, 日本機械学会 2013 年度年次大会, S041023, 岡山, (2013. 9. 8-11)
- 4) 三本嵩哲, 李樹豊, 梅田純子, 近藤勝義: 相変態制御下で熱間押し出し加工を施した純チタン焼結材の力学特性と高強靱化機構の解明, 第 64 回塑性加工連合講演会, 155-156, 大阪, (2013. 11. 1-3)
- 5) 三本嵩哲, 梅田純子, 近藤勝義: インプロセス組織構造制御を適用した純チタン粉末押出材における特異力学挙動の解明, 軽金属学会第 125 回秋期大会, 275-276, 横浜, (2013. 11. 9-10)
- 6) 三本嵩哲, 梅田純子, 近藤勝義: ユビキタス軽元素を活用した純チタン粉末押出材の高強靱化設計とその特性評価, 日本金属学会 2014 年春期 (第 154 回), P095, 東京, (2014. 3. 21-23)
- 7) 三本嵩哲, 梅田純子, 近藤勝義: 集合組織制御と水素化物の微細分散を利用した純チタン粉末押出材の高強靱化とその機構解明, 粉体粉末冶金協会平成 26 年度春季大会 (第 113 回講演大会), 122, 東京, (2014. 6. 3-5)
- 8) L. Jia, B. Chen, S. Li, H. Imai, M. Takahashi, K. Kondoh: Stability of the Strengthening Effect of in-situ Formed TiCp and TiBw in Powder Metallurgy Ti - B4C Composites, 粉体粉末冶金協会平成 26 年度春季大会 (第 113 回講演大会), 121, 東京, (2014. 6. 3-5)
- 9) 近藤勝義: 粉末冶金法による非鉄系金属材料の高次機能化に関する研究, 粉体粉末冶金協会平成 26 年度春季大会 (第 113 回講演大会), 119, 東京, (2014. 6. 3-5)
- 10) 三本嵩哲, 梅田純子, 近藤勝義: 水素・酸素同時添加によって高強靱化した純チタン粉末押出材の組織構造と力学特性, 平成 26 年度塑性加工春季講演会, つくば, (2014. 6. 6-8)
- 11) 三本嵩哲, 梅田純子, 近藤勝義: SPS 法により固化した高濃度窒素固溶チタン粉末材料の機械的性質, 溶接学会平成 26 年度秋季全国大会, 黒部, (2014. 9. 10-12)
- 12) 三本嵩哲, 梅田純子, 近藤勝義: 固気直接反応法による高濃度窒素固溶チタン粉末押出材の創製, 日本金属学会 2014 年秋期 (第 155 回), 名古屋, (2014. 9. 24-26)
- 13) 三本嵩哲, 梅田純子, 近藤勝義: 固気直接反応処理を施した純チタン粉末とその粉末押出材の特性, 軽金属学会第 127 回秋期大会, 197-198, 東京, (2014. 11. 15-16)
- 14) 近藤勝義: 粉体プロセスによる金属材料の高次機能化, 第 7 回先端複合材料研究センターコロキウム, 京都, (2014. 12. 13), (招待講演)
- 15) C. Lin, T. Mimoto, H. Imai, K. Kondoh: Solid Solution Behavior and Mechanical Properties of Extruded P/M Ti-Si Materials, 粉体粉末冶金協会平成 27 年度春季大会 (第 115 回講演大会), 東京, (2015. 5. 26-28)
- 16) 三本嵩哲, 梅田純子, 近藤勝義: 高濃度窒素固溶純チタン粉末押出材における高強度と高延性の両立, 日本機械学会 2015 年度年次大会, 札幌, (2015. 9. 13-16)
- 17) 近藤勝義, 三本嵩哲, 梅田純子, 今井久志: 水素化物相による変形双晶の進展抑制による α -Ti 焼結押出材の高延性化, 日本鉄鋼協会第 170 回秋季講演大会, 福岡, (2015. 9. 16-18)

7. 研究者略歴

研究代表者: 近藤 勝義

大阪大学工学部博士前期課程修了，工学博士，現在，国立大学法人大阪大学副理事，接合科学研究所教授

研究分担者

1) 梅田 純子

東洋大学社会学部卒業，工学博士，現在，国立大学法人大阪大学接合科学研究所助教

3K133002 水素を利用したチタン合金切削屑の高効率再資源化技術の実用化研究

[要旨]

高い比強度と優れた耐腐食性を有するチタン (Ti) は、近年、軽量化素材として航空機用部材への使用量が急増している。他方、Ti はレアメタルの一種であり、有効な再資源化技術の構築が不可欠である。航空機用チタン部材のほぼ全量は切削加工を要するが、材料歩留りは約 40%と低く多量の切削屑が発生する。Ti は活性金属ゆえに燃え易く、切削屑を再溶解した際に燃焼し、再生率は 30%程度に留まる。このような低再生率がチタンの素材価格の更なる高騰を助長する要因でもある。そこで、本事業では Ti 素材の低コスト化による広範囲での利用促進を目的に、Ti 切削屑の再生率を 100%に向上できる革新的なリサイクル技術の構築を目指す。基本製法は、完全固相状態で切屑から Ti 素形材を再生できる粉末冶金法を適用する。まず、mm~cm 単位の切削屑を数百 μm 単位の微粉末へ安全かつ高効率に粉砕するプロセスの構築が不可欠である。ここでは、金属の水素脆化に着目し、Ti 切屑を水素化熱処理することで脆性かつ非燃性の水素化チタン TiH_2 を合成することでボールミル粉砕加工により短時間で 100%の歩留りのもと目標粒子径 (200 μm 以下) を満足する TiH_2 粉末の作製条件を確立した。次に、脆性な TiH_2 粉末の圧縮成形による緻密化機構を数値計算によって定量解析し、圧縮過程での粉砕による粒子再配列現象を活用して相対密度 85%以上の健全な粉末成形体の作製に成功した。これを固相焼結する際に水素成分を熱分解・除去する温度条件を検討し、その後の熱間押出加工を適用することで完全緻密なチタン再生素材の試作を行った。引張試験および疲労試験を通じて、Ti-6%Al-4%V (Ti-64) 切削屑からの再生素材は、バージン材と同等の力学特性を有することを実証した。またスケールアップ化の検討において、統計学的観点から大型素材のロット間およびロット内での特性バラツキを解析すべく、計 750 本の引張試験データに基づく標準偏差を踏まえた評価において本再生材は十分に高い確率で目標引張強さ (1000MPa 以上) を有することを明らかにした。また、学術的成果として微量残留水素を利用した α -Ti 内での特異な集合組織形成と TiH_2 による変形双晶の抑制により Ti 素材における高強度・高延性化機構を明らかにした。

1. はじめに

BRICs に代表される新興各国での産業および経済の急激な発展により世界のエネルギー消費量は年々、増加し続けており¹⁾、これに伴う環境破壊や資源枯渇、エネルギー不足といった問題も深刻化の一途をたどっている。特に、二酸化炭素 (CO₂) を主とした温室効果ガスによる温暖化現象²⁾に起因する様々な環境問題への対応は、地球規模での最重要課題である。その有効策の一つとして「CO₂ 排出量削減を目指した各種汎用輸送機器の軽量化とその開発を可能とする新素材の実用化」が考えられる。これにより、大幅な省エネルギー化や CO₂ 排出量の削減に加えて、その応用分野が広範囲に及ぶことから広い裾野を持った持続可能な技術的発展が期待できる。その一例として、機体軽量化による経済効果の大きい航空機産業³⁾が挙げられる。特に、グリーンイノベーションの観点から、次世代航空機の重点課題は低コスト化と環境問題の両者に有効な省エネルギー技術開発であり、機体の軽量化は重要な方策である。その実現のため、鉄鋼やアルミに比べて高い比強度・比剛性を有する炭素繊維強化樹脂 CFRP の利用は有効であり、例えば、図 1 に示すように米国ボーイング社の B787 では、重量比で全体の約 50% に CFRP を採用しており、またやエアバス社 A350XWB においてもほぼ同じ構成比率となっている^{4,5)}。その際、CFRP を構造的に支えるストリッガーやフレームなどの補強部材やシート材、或いはそれらと CFRP 材を締結するファスナーやボルトなどには、電位差腐食を抑制する観点から炭素との電位差が小さく、耐腐食性に優れたチタン合金が従来のアルミ材に替わって採用されている。ゆえに、CFRP 素材の採用比率の増加に伴い、チタン使用量も急増している。例えば、B787 型 1 機で 136 トン (B767 ; 19 トン)、A350 で 102 トン (A330 ; 20 トン) のチタンが使用されており、航空機用チタン部材の世界市場は年間約 7% 成長すると予測されている。一例として、図 2 に見るように全世界におけるチタン素材の使用量の年推移において、近年、民間航空機向けの需要が増大していることがわかる。

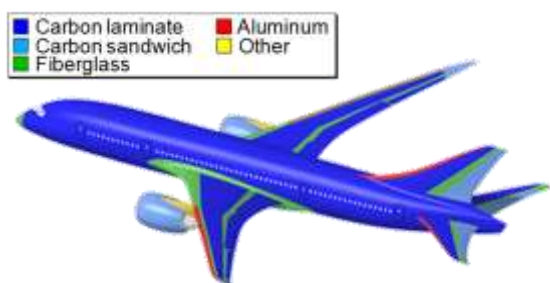


図 1. ボーイング社 787 機の構成材料に関する模式図

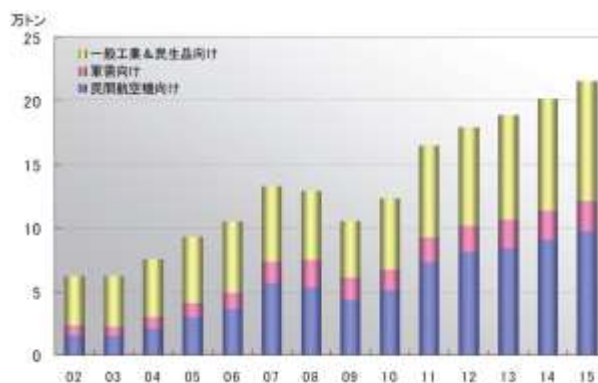


図 2. 全世界におけるチタン素材の需要年推移

他方、チタンはレアメタルの一種であり、有効な再資源化技術の構築が不可欠である。航空機用チタン部材のほぼ 100% が「切削加工品」であり、材料歩留りは約 40% と低く多量の切粉 (切削屑) が発生する。しかも、チタンは活性金属ゆえに燃え易く、切削屑を固化した状態で再溶解した場合でも燃焼し、再生率は 30% 程度に留まる。このような低再生率がチタンの素材価格の更なる高騰を助長する要因でもある。一方、航空機メーカーの指定・認定工場のみで素材加工が可能ゆえ、確立した切粉回収ルートの下、高い収率で安定的にチタン切削屑の収集が既に行われている。

そこで、チタン素材の低コスト化による広範囲での利用促進を目的として、今後、益々発生量の増加が予想されるチタン切削屑の再生率を 100% に向上できる革新的なリサイクルプロセスの構築を目指す。

2. 研究目的

本研究では、チタン切削屑を再溶解せず、直接素材として高歩留りで再生できるリサイクル技術開発とそのスケールアップ化を目指す。主要課題の一つとして、チタン合金切削屑を安全で効率よく粉砕して粉末冶金用出発原料へと形態を変えることが挙げられる。このような技術課題に対して、図3に示すように既往研究⁹⁾では、JIS-2種の純チタン中に100ppm程度の水素が含まれると、引張試験における破断伸び（延性）が著しく低下することが報告されている。これはチタンが水素成分と反応して脆性な水素化チタンを生成することで、チタン素材全体の延性が低下するといった現象に起因する。そこで、水素ガスを含む雰囲気中でチタン合金切削屑を加熱・保持することで、水素の還元作用により切削屑表面の酸素や炭素などの不純物を分解・除去した後、脆性な水素化チタン粉末を合成する。これらを機械粉砕加工により破砕することで適正な粒子径を有する粉末冶金用チタン原料粉末に仕上げる。その後、既存製法である粉末圧縮成形、固相焼結、熱間押出加工工程を経由して水素を除去し、バージン材と同等性能を有するチタン合金素材を再生する。このように水素化・粉砕・脱水素化同時焼結・熱間塑性加工といった一連の工程からなるチタン切削屑の再資源化によるチタン再生素材の製造工程模式図を現行の溶解リサイクル製法と比較して図4に示す。

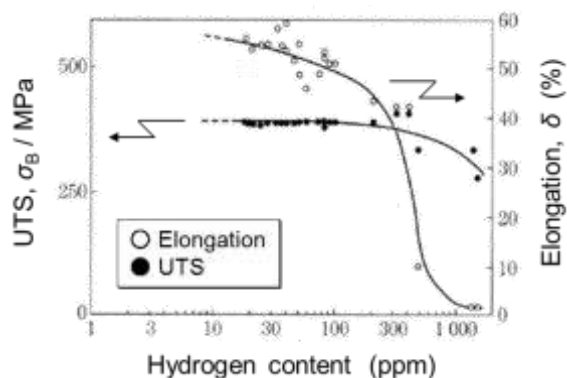


図3. JIS-2種純チタンの常温引張強さと破断伸びの水素含有量への依存性

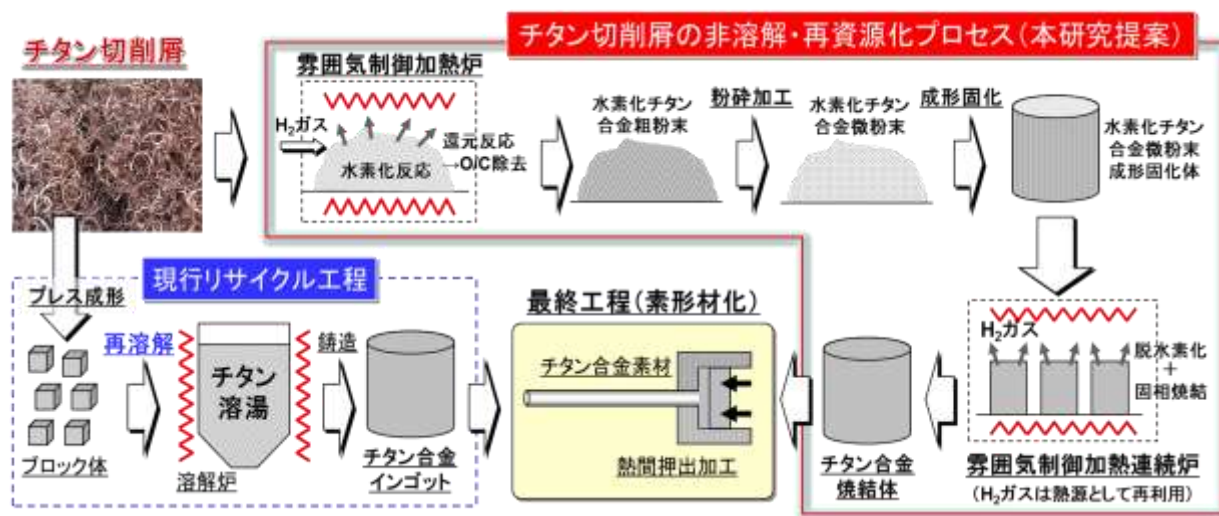


図4. 本研究事業で確立するチタン切削屑の再資源化・再生プロセスと現行溶解再生法の工程模式図

そこで、本研究事業における主たる課題は、水素化反応機構の解明とその際の不純物除去技術、水素化チタン粉末の緻密化成形技術、焼結過程での脱水素化技術の開発である。また、水素成分の熱分解過程において、極僅かの残留水素量を利用してチタンの相（phase）制御による再生チタン素材の特異な集合組織を通じて、ヤング率および耐力の向上といった力学特性の向上といった新たな材料設計構築についても検討を行う。これらの技術的な課題解決を通じて、航空機産業をはじめとする輸送機器分野でのCO₂ガス排出量の削減に貢献するチタン合金から発生する切削屑の高効率再資源化・再生プロセスの実用化を目指す。

3. 研究方法

航空機部材として使用するファスナーやボルトなどのチタン合金製締結部品や、インペラーやブレードなどのエンジン部品（図5に一例を示す）は、3次元複雑形状であるにも関わらず、高い寸法精度や表面粗さが要求される。そこで、チタン素材から熱間鍛造加工などの塑性加工によって得られる3次元ニアネットシェイプ部品を用いて機械切削加工により最終仕上げ加工を施して製作する。



図5. 高寸法精度が要求される航空機用チタン製部品の一例
(締結用ボルト、インペラー、タービンブレード)

その際に発生する mm 単位の切削屑や切粉の表面には切削油が付着するものの、認定工場では鉄鋼やニッケル、アルミなどの他の金属切粉と混合しないように厳密に管理・保管されている。このような良質な切削屑や切粉において、切削油由来の炭素や大気酸化による酸素が唯一の不純物である。既往研究⁷⁾では、アルミ切削屑を溶解せず、熱間温度域にて直接固化することで固相状態においてアルミ合金素材を再生できる製法が報告されている。アルミ部品を機械加工する際に発生する切削屑のサイズも mm 単位ゆえ、熱間押出加工による完全緻密化は困難であり、得られたアルミ素材内部に微小空隙が存在する。そのため、粉末成形固化に適した粒子径を有する原料粉末にまで粉碎・整粒処理する必要がある。他方、極めて高い安全性や信頼性が求められる航空機用素材では「無欠陥」が前提ゆえ、完全緻密化に対して有効な粉末冶金用原料粉末と同等の数十～数百 μm の微細粉末にまで切削屑を整粒加工しなければならない。しかしながら、mm 単位の切削屑を μm レベルにまで微細に粉碎加工する際、表面酸化 (TiO_2 などの酸化皮膜の形成) による焼結性の低下や、長時間の粉碎加工時間を要することで加工費の増加など、品質と経済性の両面において大きな課題を伴う。

そこで、本研究事業においては、優れた経済性のもとで完全緻密化に適した微細なチタン粉末原料を得ると同時に、切粉中の酸素・炭素の含有量を既存のチタン材と同等以下に管理した上で、再溶解せずに直接固化によって切削屑から完全無欠陥の緻密チタン素材を再生できるリサイクル技術の開発を目指す。各年度における研究方法および詳細な実験方法は以下の通りである。

(1) 平成25年度の研究方法

水素化物の生成による金属の脆化現象を誘発する水素のネガティブ効果に着目し、水素ガスを含む還元雰囲気での熱処理によりチタン切削屑への水素吸蔵を促し、脆い水素化チタンを合成した上で常温での機械粉碎加工により上述した所定の粒子径を有するチタン原料粉末を作製する。その際、水素ガスの還元能によるチタン切削屑表面の酸素および炭素の熱分解除去の可能性についても併せて検証する。先ず、チタンの水素化反応と水素化合物生成に関する基本挙動を解明すべく、アルミニウム (Al) やバナジウム (V)

などの合金元素を含まない純チタン切削屑を用いて水素化反応に関する熱処理実験を行う。

純チタンの結晶構造は、1223K 付近まで図 6 に示す最密六方構造 (hexagonal close-packed, hcp/ α 相と称する) を維持することから最大 6 個の原子空孔が 1 つの結晶内に存在する⁸⁾。水素原子は最も小さい元素であり、hcp-Ti の結晶格子内に存在する原子空孔へ優先的に侵入・充填し、水素化チタン TiH_2 を生成する⁹⁾。そこで、図 7 に示すように水素とアルゴンの混合ガス (ガス流量は水素 : 2 liter/min、アルゴン : 1 liter/min とした) を流入しながら加熱が可能な回転式管状型雰囲気制御加熱炉を用いてチタン切削屑を 673K~1073K の範囲で 30 分間の熱処理を施し、水素含有量と TiH_2 生成の有無を分析した。ここでは、チタン切削屑の表面に均一に水素ガスが流入・接触することと、加熱過程におけるチタン切削屑同士の焼結現象を抑制することを目的に、回転式加熱炉を用いてチタン原料を常時、炉管内で移動できる構造とした。

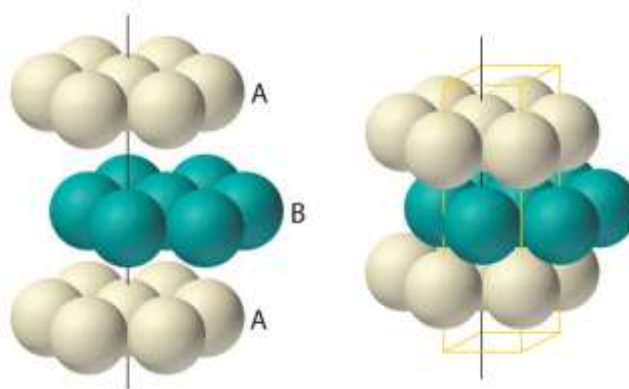


図 6. 最密六方構造を有する Ti の結晶構造模式図

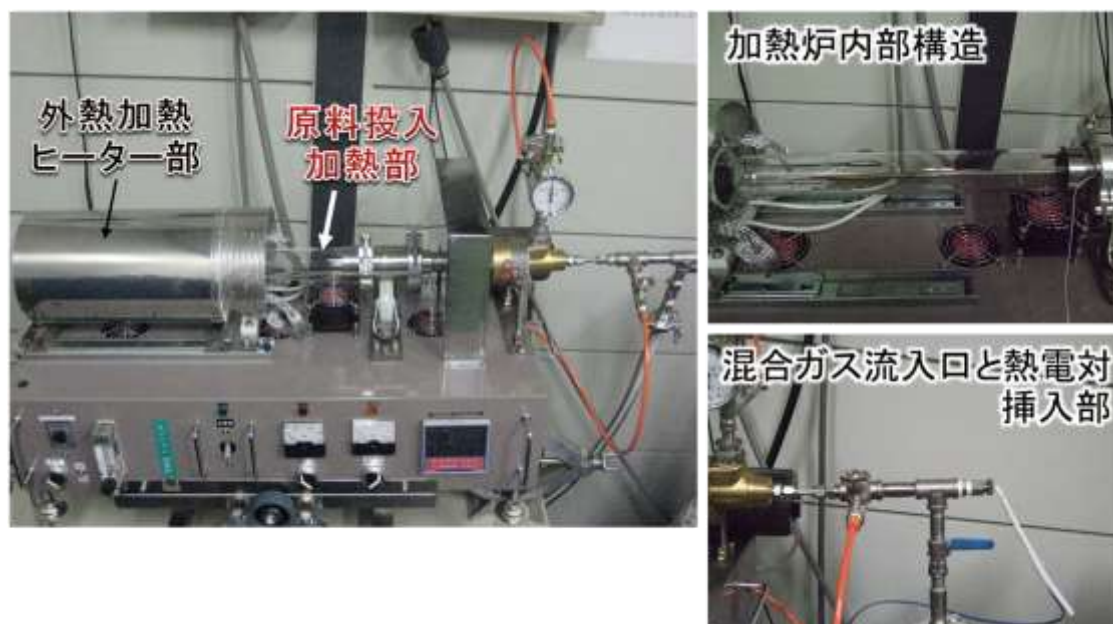


図 7. 本実験で用いたチタン切削屑の水素化熱処理用回転式管状型雰囲気制御加熱炉

1 回あたりの加熱炉内に投入するチタン切削屑は約 10g (かさ密度により変化) とした。また、加熱雰囲気中の酸素および窒素ガスの分圧を計測・管理することで、チタン中への酸素および窒素原子の侵入固溶現象を阻止し、水素化チタンに含まれる不純物量の増加を抑制できる構造とした。加熱温度の設定に際して、事前に示差熱量重量分析装置 (Thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA), TG-DTA, 島津製作所製 DTG-60) を用いて市販の水素化チタン (TiH_2) 粉末の熱分解挙動を解析し、その結果に基づいて熱処理温度を上記の範囲とした。水素熱処理後の純チタン切削屑において、目的とする水素化チタンの生成を検証すべく、先ず、X 線回折装置 (X-ray diffractometer, XRD, 島津製作所製 XRD-6100) を用いて構

造解析を行った。また、同切削屑に含まれる水素、酸素、窒素の各元素含有量は、高周波加熱式軽元素分析装置（堀場製作所製 EMGA-830 OK）を用い、炭素量は酸素気流中燃焼－赤外線吸収方式の炭素硫黄分析装置（堀場製作所製 EMIA-220V2）を用いてそれぞれ定量分析を実施した。各分析試料は約 50 mg 程度に秤量した後、アセトン溶液中にて超音波洗浄したものを用いた。また測定結果のばらつきに応じて 3 回以上の測定を行い、その平均値をもって分析結果とした。以上の分析結果を踏まえて、TiH₂ の安定生成および酸素・炭素の還元分解に有効な熱処理条件を抽出し、その条件下で水素化熱処理を施した純チタン切削屑の物性を評価した。

次に、上記の手順に基づき、市場で流通する汎用チタン合金（公称組成；Ti-6wt%Al-4wt%V/Ti-64）部品を機械加工した際に発生する切削屑（図 8）を入手し、同様の条件で水素化熱処理を施した。そして、得られたミリメートルサイズの水素化処理チタン合金切削屑を数十～数百 μm 程度にまで微細に粉碎すべく、量産化に向けたスケールアップが可能な高速遠心ローラミルの小型実験機となる遊星型ボールミル装置

（図 9 はボールミル用ポット内にチタン切削屑を充填した状態、図 10 は構造模式図）を用い、粉碎処理時間をパラメータとして水素化チタン合金粉末の粒子径分布と処理時間の相関性を調査した。

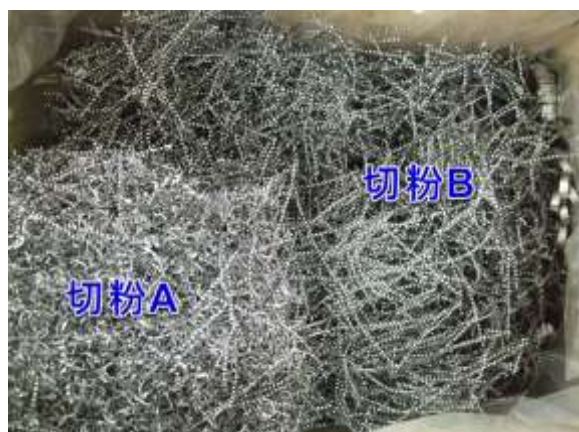


図 8. 市場で流通する汎用 Ti-64 合金の切削屑の外観写真（加工条件により切屑の形状や寸法は大きく異なる）



図 9. 回転ボールミル装置のポット内に充填した Ti-64 合金の切削屑（図 8 の切粉 B）

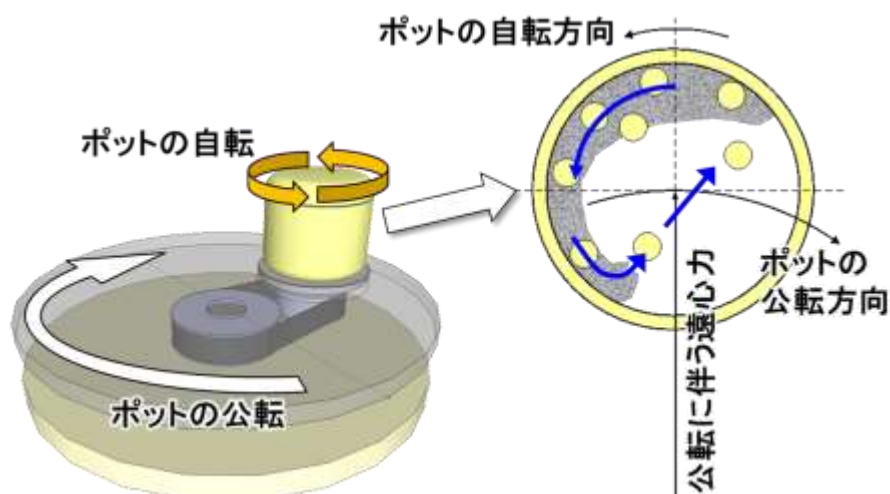


図 10. 遊星型ボールミル装置の構造模式図（原料を充填したポットの自転・公転により高運動エネルギーがボールを介して原料に付与され、粉碎が進行する）

以上の検証実験を通じて、市場で流通するチタン合金切削屑に対して水素化熱処理による TiH_2 生成と機械粉砕加工による整粒処理を組合せることで、再生処理過程で混入する不純物を抑制し、成形固化に適した粒子径に管理・調整した水素含有チタン合金微粉末の基本製造プロセスの確立、ならびに水素化熱処理と機械粉砕加工における各条件の適正化を行った。

(2) 平成26年度の研究方法

TG-DTA 分析結果に基づき、前述した粉砕加工処理後の水素含有 Ti-64 合金微粉末の熱分解挙動を解明し、水素の完全除去に有効な熱処理条件を実験的に検証する。他方、粉末の緻密化に向け、粒子再配列・破砕充填機構に基づく圧縮成形モデルを用いて抽出した最適固化条件の有用性に関する実証実験を行う。両成果に基づき、水素含有チタン粉末固化体の水素除去同時焼結プロセスを構築し、常温での引張試験および疲労試験を通じて再生チタン素材が現行のバージン素材と同等の力学特性を有することを実証する。

平成25年度の事業成果である「水素吸収後の脆性なチタン切削屑の機械粉砕加工による微粉末化」を活用し、本年度は、得られた水素含有チタン微粉末の成形固化および焼結過程での水素除去の可能性検証と、焼結体の特性解析を目的に、熱分析を通じた焼結条件の適正化とその後の水素残留量の評価、および熱間押出加工によるチタン粉末焼結材の完全緻密化と強度解析を実施した。具体的には、これまで同様、市販の汎用チタン合金 Ti-6%Al-4%V (Ti-64) の切削屑を民間企業から入手し、これを水素とアルゴンの混合ガス雰囲気中で熱処理することで脆性な TiH_2 水素化合物を生成した後、遊星型ボールミル装置を用いて平均粒子径 $104\ \mu\text{m}$ (目標値 $200\ \mu\text{m}$ 以下を達成) の粉末を作製し、これを出発原料として用いた。先ず、油圧プレス機により直径 $\phi 40\ \text{mm}$ 、全長 $42\ \text{mm}$ の円柱状粉末固化体 (相対密度 84.7%) を作製した。これを酸化防止のためにアルゴンガス雰囲気中で 873K にて 1hr の熱処理を施し、水素除去と同時に固相焼結の促進について検討した。その後、得られた焼結体を熱間押出加工によって直径 $\phi 7\text{mm}$ の棒状素材を作製することで、本研究にて提案するチタン切削屑の再資源化プロセスによるチタン再生素材が得られる。詳細な条件について以下に説明する。

先ず、粉砕加工処理を施した水素含有チタン合金微粉末の固化成形に際しては、一般的な粉末冶金手法である冷間圧粉成形、および各圧粉体に雰囲気制御下での脱水素化同時焼結処理を適用した。粉末の成形加工には、一軸方向への片押し加圧による単軸粉末圧縮方式を採用し、実験には 2000kN 油圧駆動式成形プレス機 (柴山機械製 SHP-200-450) を用いた。また、成形用金型 (コンテナ) は内径 $\phi 41\ \text{mm}$ のものを使用し、粉末投入に際しては、粉末圧縮時および成形体抜き出し時の粉末-工具間摩擦を軽減するため、金型の内壁と上・下パンチの粉末に接触する面にグラファイト (黒鉛) 系離型潤滑剤 (オーデック製ブラックルブ) を適量塗布した。各種評価試験に必要な押出加工材長さ ($\phi 7\ \text{mm} \times 600\ \text{mm}$ 程度) が得られるように約 $160\ \text{g}$ の粉末原料を金型内に充填し、大気雰囲気下で室温にて負荷圧力 $600\ \text{MPa}$ 、ラム下降速度 $0.5\ \text{mm/s}$ の条件下にて圧粉成形加工を行った。得られた圧粉体の外観写真の一例を図 11 に示すが、その表面には粗大なクラックや割れは見られず、また寸法密度から計算した圧粉体の相対密度は 84.7% であった。

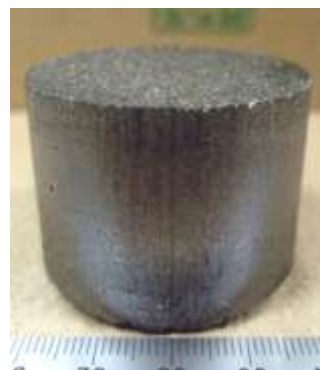


図 11. 粉砕加工後の水素含有チタン切粉の成形固化体の外観写真

次に、圧粉体の脱水素化同時焼結処理に関しては、加熱過程でチタン粉砕粉末中に含まれる TiH_2 の脱水素反応による水素ガスの発生を伴うことから、これを随時除去できるガスフロー雰囲気制御下での焼結法を

採用し、実験には図 12 に示す横型雰囲気管状炉（フルテック製特注製品）を用いた。炉内には不活性なアルゴンガスを導入することで、圧粉体から発生する水素ガスを随時除去するとともに、焼成されるチタン粉末ビレットの酸化反応を抑制した。具体的な焼結温度は、平成 25 年度において TG-DTA を用いて計測した TiH_2 粉末の熱的挙動解析結果を踏まえ、1273K として脱水素化同時焼結処理を行った。その際、焼結時間 3 時間（10.8 ks）、アルゴンガス流量 3 liter/min とした。焼結終了後は試料の酸化反応を防止するため、炉内をアルゴンガス雰囲気のまま保持し、温度が 373K 付近にまで低下した後に試料を取り出した。得られた圧粉焼結体の表面に対して、旋盤による外削加工を施すことで前述の離型潤滑剤成分が付着した表層部を除去すると同時に、次工程の熱間押出加工用ビレットとしてその直径を $\phi 36 \text{ mm}$ に整えた。



図 12. 脱水素化同時焼結工程に用いる横型雰囲気管状炉の外観および内部構造

これらのビレットは、その固化成形工程のみでは完全な緻密化に至っておらず、上述の通り、相対密度で約 85% であり多数の空隙を有する。通常、粉末冶金法によって作製した固化成形体の強度は残留する空隙率によって大きく変化することから、焼結後そのままの状態では各試料の機械的性質を適切に評価することは困難と考えられる。他方、図 13 の Ti-H 2 系平衡状態図¹⁰⁾に示すように、水素はチタンにおける β 相 (body-centered cubic structure/bcc) の安定化作用を有しており、これを利用して加工・熱処理工程でのチタンの相変態挙動を制御できる。よって、一定量の水素を含有する水素含有チタン粉末圧粉焼結体に対して熱間加工プロセスを適用することにより、インプロセスでの結晶粒微細化や集合組織形成などの組織構造制御が可能となり、高強度・高延性に加えて高弾性といった高次機能の発現が期

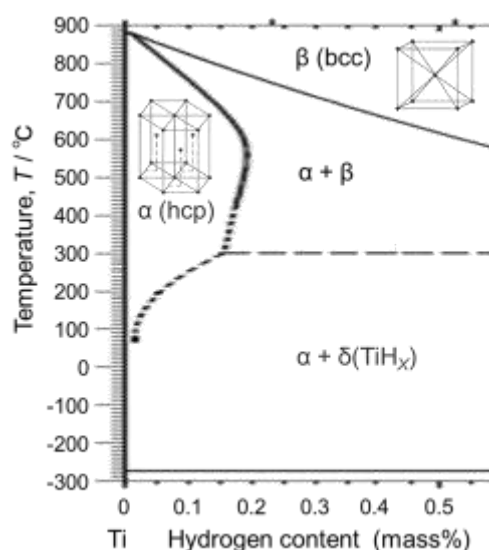


図 13 Ti-H 系平衡状態図 (微量水素含有領域での相変態と水素化物生成を示す)

待できる。以上の理由から、上記の粉末焼結ビレット体に対して、一般的な塑性加工法である熱間押出加工（図 14 に金型構成模式図を示す）を適用し、緻密性のみならず上記の高次機能を有するチタン押出加工材の作製を試みた。熱間押出加工に用いるビレットは、赤外線ゴールドイメージ炉（ULVAC 製 RHL-P610C）を用いてアルゴン雰囲気下にて昇温速度 120 K/min の条件で、押出加工温度が 1073K となるようビレット装填時の抜熱を考慮して予備加熱温度 1273K まで加熱し、その温度にて 3 分間保持した後、2000kN 油圧駆動式成形機によって直ちに熱間押出加工を施した。また、ダイス、ダミーブロック、および押出用コンテナ（いずれも SKD11 鋼製）は、ビレットとの摩擦を軽減する目的で、それらの表面に潤滑油（日本アチソン製オイルダック）を適量塗布した後、マuffle 炉（ヤマト科学製 FO810）で 673K まで加熱したものをを用いた。押出比は 28（コンテナ内径 $\phi 37$ mm \rightarrow ダイス穴径 $\phi 7$ mm）とし、ラム下降速度は 180 mm/min に設定した。

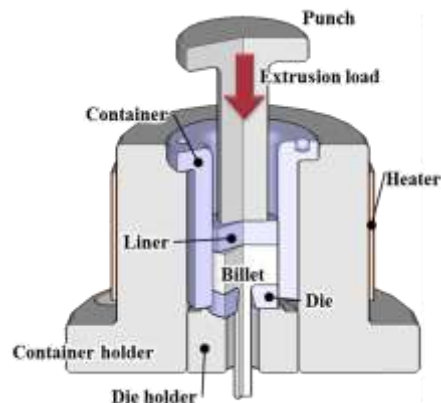


図 14. 熱間押出加工の金型構成模式図

チタン切削屑からのチタン再生素材の力学特性に関して、先ず、試料の硬度測定には微小ビッカース硬度計（島津製作所製 HMV-2T）を使用し、試験負荷力を 1.961 N、圧子からの荷荷時間を 15 s とし、測定点 20 点の平均値を測定結果として評価した。次に、再生素材の強度・延性評価において用いる引張試験片は、各押出加工材から 3 本を基本として採取して機械加工により作製した。試験片形状は図 15 に示す通り、平行部直径 $\phi 3$ mm、平行部長さ 20 mm とし、試験機治具への固定方式はねじ式を採用した。引張試験機は AUTOGRAPH（島津製作所製 AG-X 50kN）を用い、室温にて歪速度 5.0×10^{-4} /s で試験を実施し、0.2% 耐力（0.2% yield strength, 0.2% YS）、最大引張強さ（ultimate tensile strength, UTS）および破断伸び（elongation）

を測定した。また、歪測定には CCD カメラシステムによる非接触測定法を用いた。具体的には、図 16 に示すように、試験片にマーカーとなるシールを貼り付け、引張試験機に付属の CCD カメラによってマーカーの位置を判別しており、その画像処理を通じて伸びを測定し、試験片の評点間距離から、 $\varepsilon = (l - l_0) / l_0$ （ l_0 : initial gauge length、 l : gauge length）を用いて歪 ε を算出した。

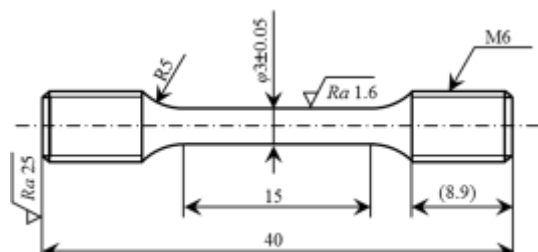


図 15. 本研究で用いた引張試験片の形状図面

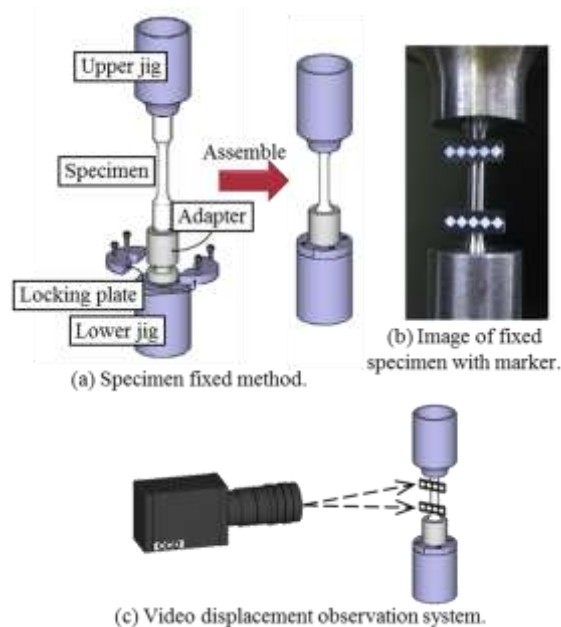


図 16. 引張試験の破断伸び計測システム外観

さらに、再生素材の各種構造用部材や機械部品などへの適用を考えると、上記の引張強さといった静的強度に加えて、疲労限界や衝撃吸収エネルギー値などの動的強度特性の評価が不可欠である。そこで、作製したチタン素材の疲労強度評価には、回転曲げ疲労試験を用いた。試験片は、図 17 に示すように切欠きを有するタイプ（切欠き底直径：2.5 mm、応力集中係数 α : 1.02）を採用し、引張試験と同様、押出加工材から機械加工によって採取・作製した後、コレットチャック方式（図 18）により試験機に取り付けることで偏心回転を抑制した。今回の疲労試験は温度 294~301K、湿度 20~72% の範囲の大気雰囲気下で 4 連式片持ち回転曲げ疲労試験機（山本金属製作所製 GIGA QUAD YRB200）を使用し、回転速度 3150 rpm、応力比（stress ratio） $R = -1$ の完全両振り（平均応力が零）条件下にて実施した。なお、 $S-N$ 曲線作成のため、少なくとも 6 水準以上の負荷応力下において試験を行い、繰返し数 10^7 回をもって疲労限（fatigue limit）とした。

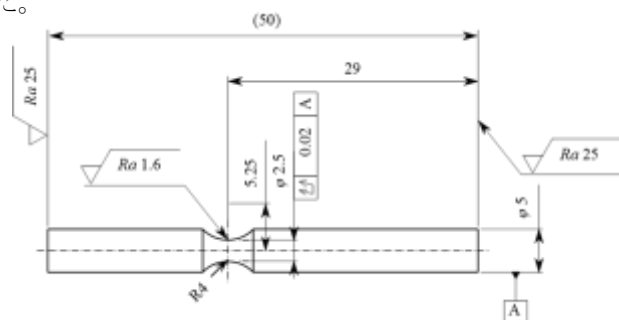


図 17. 回転曲げ疲労試験片の形状図面



図 18. 試験片固定用コレットチャック

（3）平成 27 年度の研究方法

民間企業（焼結部品メーカー）の生産設備を利用し、チタン切削屑の水素化処理＋粉砕加工＋脱水素化・焼結の連続加工熱処理を行い、直径 $\phi 200$ mm 程度の大型ビレット体の試作・特性評価を通じて、完全緻密化の検証と本開発製法のスケールアップの可能性を実証する。また、平成 26 年度の研究成果である水素を利用した相変態制御を活用し、チタン切削屑を用いた再生素材の更なる高強度化および高延性化について検討すると共にその機構解明を通じて、現行の汎用チタン合金と比較して廉価でかつ優れた機械的特性を有する微量水素含有純チタン再生素材の創製を試みる。

具体的には、これまでの実験室レベルで検証した各工程の適正条件の基づき、プロトタイプ装置での試作を行った。まず、チタン切削屑の水素化熱処理に関しては、図 19 に示す 2 種類の回転式管状炉（中型／大型）を使用した。これは直径が $\phi 60$ mm と $\phi 95$ mm、全長 530mm と 850mm（いずれも均熱ゾーンは中央部の約 350~400mm）の回転炉体を有しており、回転数は可変式であり、今回の試作実験において回転数は 30rpm 一定とした。まず、中型炉を用いて実験室で使用した小型管状炉の適正条件の再現性を検証した後、大型加熱炉を用いて水素化熱処理を行った。ここでも水素とアルゴンの混合ガス比率は従前と同様に 2:1 とし、同図に示すように大型装置では、内部にスクリー羽根を設けることで一定時間の熱処理を経た後に自動排出される機構とした（これまで同様に熱処理温度は 873K、保持時間は約 30min に設定した）。

また熱間押出機に関しては、民間企業 2 社の協力を得て、押出総荷重が 500ton と 1000ton の油圧駆動式プレス機において、SKD11 鋼製押出ダイス（丸穴と矩形の 2 種類）を準備して再生チタン素材を作製した。なお、水素化熱処理チタン粉末の成形固化においても、上記のプレス機を用いて圧縮成形し、押出用圧粉ビレットを作製した。またそれらの脱水素化同時焼結条件についても従前と同様に、アルゴンガス雰囲気

下で 1273K にて 3 時間の熱処理を施した。試作した大型焼結体（直径 ϕ 165mm）の一例を図 20 に示す。寸法と重量から算出した焼結体の相対密度は約 93% であり、後述する実験室で作製した焼結体の値（約 95%）と同等であった。また、焼結体の外観には亀裂や欠損などもなく、良好な焼結体を得られた。この焼結体ビレットを持ちいて再生チタン材を合計 5 本作製し、各素材から引張試験片 50 本を採取して常温にて引張試験を実施し、バラツキ特性を踏まえて引張強さと破断伸びの評価を行った（引張試験方法は前述の条件と同様）。



図 19. 試作実験に用いた大型および中型回転式管状熱処理炉の外観



図 20. 大型焼結体の外観写真（直径 ϕ 165mm 素材）

平成 26 年度の研究成果に基づき、チタン中に存在する微量の水素原子は β 相の安定化作用を有することからチタン材の高強度化に資する可能性が考えられる。前述の通り、一般に水素は α 相への固溶限が約 0.002 mass% 以下と極めて小さいため、図 3 に示したようにチタンに水素を添加すると水素化物が形成され脆化する。しかしながら、図 13 の Ti-H 系平衡状態図に示したように水素は共析型の β 相安定化元素であり、例えば、水素吸蔵を促して β -Ti とした状態で塑性加工を加え、その後脱水素化することでチタンの加工が容易に行える¹¹⁾。加えて、本研究グループでは、脱水素後のチタン合金の組織が微細化されることを見出しており、これを応用した水素吸蔵処理による組織制御の可能性が示唆されている¹²⁻¹⁴⁾。また、チタンへの水素添加を前提とすることで、純チタン粉末と比較して 30% 以上安価な水素化チタン (TiH_2) 粉末を出発原料として利用できることから、水素の添加は原料粉末の低コスト化に対しても有効な指針である。さらに、出発原料を TiH_2 粉末とした場合、粉末の脱水素化同時焼結処理条件の変更という簡便な操作によって、組織制御因子である水素含有量を容易かつ自在に調整可能なことから、例えば、結晶粒径が大きく異なるチタン材料を同一の原料粉末およびプロセスから作製することなどが期待できる。以上を踏まえ、本研究では、 β 相安定化機能を有するユビキタス軽元素の水素を活用した材料設計を提案する。ここでは、 TiH_2 粉末を出発原料とすることで素材コストの低減を図りつつ、 TiH_2 粉末中の水素を利用したインプロセスでの結晶粒微細化と後述する結晶配向性制御によって、既存チタン合金を上回る高強度・高延性特性の発現を狙う。具体的には、脱水素化同時焼結処理条件を制御して微量の水素を残留する TiH_2 粉末焼結体に対して熱間押出加工を施すことで、一定量の β 相生成を利用したチタン結晶粒の微細化を試みる¹⁵⁾。また、 β 単相域から押出加工を施すことで一般的な押出加工材に見られる $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 集合組織とは異なり、 $\langle 0001 \rangle$ 集合組織の形成が予測できる¹⁶⁻¹⁸⁾。本集合組織は、hcp 構造特有の原子配列異方性に起因した高弾性特性（高ヤング率）および高耐力（高 0.2% YS）の発現が期待される特異な集合組織である¹⁹⁻²¹⁾。一方、この $\langle 0001 \rangle$ 集合組織は引張荷重の負荷によって変形双晶を生じ易いことでも知られており²²⁾、その集中的発生による局所変形の進行が引き起こす延性低下を回避するため、材料中に析出する水素化物相 (TiH_x) を利用した変形双晶の局所的発生ならびに粗大化の抑制を試みる。

従来の研究では、脆化を引き起こすネガティブ要因とされてきた水素化物相を、逆にチタンの高強度化と高延性化に用いた研究例は過去に類を見ず、本研究において全く新しい材料設計に基づき、力学特性の向上に資する特異組織構造を有する高強靱性チタン素材創製の可能性が考えられる。

そこで、水素を含む市販の TiH_2 原料粉末を出発原料とし、脱水素化による残留水素量を調整した後、成形・焼結により微量水素を含む純チタン焼結材を作製する。そして、これまでと同様に熱間押出加工により完全緻密素材として組織構造解析および力学特性評価を実施する。

具体的な実験方法として、まず、水素を含むチタン粉末として純度 99.5% の TiH_2 粉末（トーホーテック製 TCH450）を出発原料として準備した。この粉末は水素化脱水素（hydride de-hydride、HDH）法²³⁻²⁵⁾によって工業的に純チタン粉末を製造する際の間生成物である。また、重量比で 3.5~4% 程度の水素を含んでおり^{26,27)}、化学的性質としては、既に化合物となっていることから比較的安定であり、特に、酸化や窒化などの化学反応が起こり難い。このため、 TiH_2 粉末は粉碎加工に際して新生面が生じても急激な発熱を伴うことなく安全な取り扱いが可能であり、さらに、活性な純チタン粉末に比べて長期保存性にも優れている。レーザ回折/散乱式粒子径分布測定装置により測定した TiH_2 原料粉末の平均粒子径は 18.8 μm であった。この粉末を冷間成形固化し、得られた圧粉体を前述の横型雰囲気管状炉にて加熱することで水素化物相の熱分解を促し、残留水素量を調整した。具体的には、973~1323K の温度範囲で 3 時間の熱処理（ア

ルゴンガス流入；3 liter/min) を行い、脱水素同時焼結により水素含有量が異なるチタン粉末焼結体を作製した。その後は、これまでの実験と同様に熱間押出加工を施して直径 ϕ 7mmの棒状チタン素材を得た。引張試験は前出図16に示した方法に基づいて常温にて実施し、各チタン素材の引張強さ、0.2%耐力、破断伸びを測定した。また、微量水素を含むことで相変態が生じ、押出加工後の集合組織が変化することが予想される。特に、本研究で調査対象としているTi-H系材料は、 β 相安定化元素である水素を一定量含むため、比較的低温でもbcc構造の β 相が生成し易くなり、相構成に β 相が関与した熱間押出加工となることで従来とは異なる変形集合組織の形成が予測できる。従って、SEM-EBSD/OIM解析による本試料の集合組織調査は、本研究における最重要課題の一つといえる。なお、電子線後方散乱回折(electron backscatter diffraction, EBSD)パターンを用いたOIM(orientation imaging microscopy)解析では、観察面表層の結晶方位を観測するため、機械研磨により導入される加工層が残存すると、鮮明な像を得ることができない。そのため、SEM-EBSD/OIM観察用試料に対しては、OM/SEM観察用試料と同様の湿式機械研磨による鏡面仕上げを行った後、最終処理として電解研磨を行うことで上記の最表面加工層を除去した。電解研磨法では、研磨対象の金属を陽極とし、電解液を介して陰極との間に直流電流を流すことで、陽極表面の金属がイオンとして電解液中に溶解し、金属イオン層を形成する。通常、研磨対象試料の表面は凹凸性状を有しており、その凸部分は表面を覆う金属イオン層が薄いために選択的に電解研磨が進行し、結果的に平滑で加工層のない研磨面が得られる。電解研磨は、直流電源電圧を20Vに設定し、スターラーを用いて電解液を攪拌しつつ、試料に応じて90~180s間の通電処理を施した。その際、参考文献²⁸⁾に記載のチタン用電解研磨液(酢酸：過塩素酸 = 95 : 5)を用いた。通電処理が終了した試料は、電解研磨によって現れた鏡面が電解液によって再腐食されることを防ぐため、直ちに電解液から取り出しアセトン溶液にて洗浄を行った。本測定に使用したSEM-EBSD/OIMシステムは高速・高感度CCDカメラ(EDSA-TSL製DigiView IV Detector)によるEBSDパターン検出機構を備えたFE-SEM(JSM-6500F)、使用アプリケーションはTSL OIM Data Collection 5.31(TSLソリューションズ製パターンデータ収集用ソフトウェア)およびTSL OIM Analysis 5.31(同社製パターンデータ解析用ソフトウェア)である。試料の押出方向と平行な方向をTD(Transverse direction)、素材の半径方向をRD(Reference direction)とした。

4. 結果及び考察

(1) チタンと水素の反応挙動解析 (平成 25 年度研究成果)

本研究で提案するチタン切削屑の再資源化プロセスの構築に向けて、切削屑と水素の反応による脆性な水素化合物の生成機構 (水素化反応) と、粉砕加工後のチタン粉末からの水素除去機構 (脱水素化反応) を解明し、チタン粉末中の水素含有量を熱処理温度によって制御できることを実証する。そこで、まず、市販の水素化チタン粉末を対象に、示差熱量重量分析 (TG-DTA) を行い、その熱分解挙動の解析と共に、熱処理条件 (ここでは加熱温度) の適正化を実験的に検証するための XRD による脱水素化処理チタン粉末の構造 (構成相) 解析を実施した。比較材である純チタン粉末 (水素含有量 0.04wt%) の結果も含めて TG-DTA 曲線を図 21 に示す。

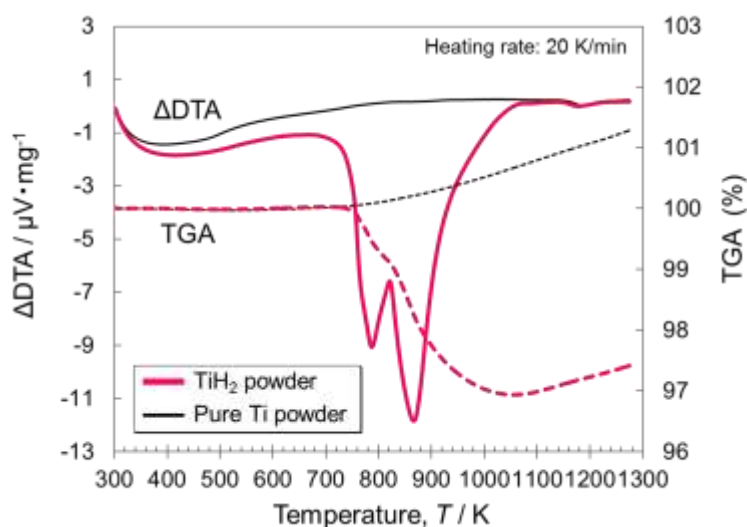


図 21. 水素化チタン粉末および純チタン粉末の示差熱重量分析結果

TiH₂ 粉末の熱量変化 ΔDTA に注目すると、773 K および 873 K の鋭い吸熱ピークに加えて、1173 K 付近にも小さな吸熱ピークが確認された。後者に関しては、比較用に測定した純チタン粉末の ΔDTA にも同様の吸熱ピークが存在することから、昇温に伴うチタンの α 相 → β 相への相変態に起因した吸熱反応であると判断でき、一般に知られている α/β 同素変態 (β-transus) 温度 1158 K とほぼ一致していることがわかる^{29,30)}。他方、前者の 2 つの吸熱ピークは、重量変化 TGA が示すように TiH₂ 粉末の重量減少と対応しており、その減少率 (約 3 mass%) が TiH₂ 粉末の水素含有量 (3.5~4 mass% 程度) に概ね等しいことから^{31,32)}、TiH₂ 相の脱水素化反応であると考えられる。ここで、熱力学データによれば、TiH₂ は 1047 K で標準自由エネルギー変化が零、すなわち本温度以上ではチタンと水素の単体に分離して存在するとされている³³⁾。これは ΔDTA において前者の 2 つの鋭い吸熱反応が完全に終了する温度 (約 1073 K) とほぼ一致しており、これらの吸熱ピークが TiH₂ の脱水素化反応を示すことを裏付けている。このように複数段階を経る TiH₂ の熱分解による脱水素化反応は既往研究にも見ることができ、純チタンまでの反応は以下の 4 段階で進行することが報告されている³⁴⁻³⁷⁾。



ここで $\text{TiH}_X(\delta)$ は $X=1.5\sim 2$ という広い不定比組成範囲を有する δ チタン水素化物 ($\delta\text{-TiH}_X$)³⁸⁾ であり、 H_2 ↑ は水素ガスの脱離、 $\beta_{\text{H(High)}}$ は高濃度の水素を固溶した β チタン、 $\beta_{\text{H(Low)}}$ は低濃度の水素を固溶した β チタン、 α_{H} は微量の水素を固溶した α チタンをそれぞれ意味する。なお、脱水素反応終了後の TGA に見られる重量増加は、使用した TG-DTA 装置の雰囲気制御の不完全性から生じたチタン粉末の酸化現象に起因するものと考えられる³⁴⁾。以上の結果および考察より、 TiH_2 粉末中の水素は、触媒等の特殊な手法を用いることなく、不活性ガス（ここではアルゴン）雰囲気下での加熱処理によって比較的容易に除去（脱水素化）できることが明らかとなった。また、本反応は可逆反応ゆえ、700K 付近からチタン粉末は水素ガスと反応を開始し 1073K 付近で安定化する。したがって、前述したようにチタン切削屑は 873K での熱処理によって脆性な水素化化合物を生成・分散できると考える。

そこで、研究方法で述べたように市場で流通するチタン合金切削屑の水素化熱処理温度を 673K、873K、1073K の 3 条件とし、熱処理後の試料サンプルにおいて水素含有量を測定すると同時に、水素化化合物の生成の有無を XRD によって検証した。それぞれの結果を図 22 および図 23 に示す。

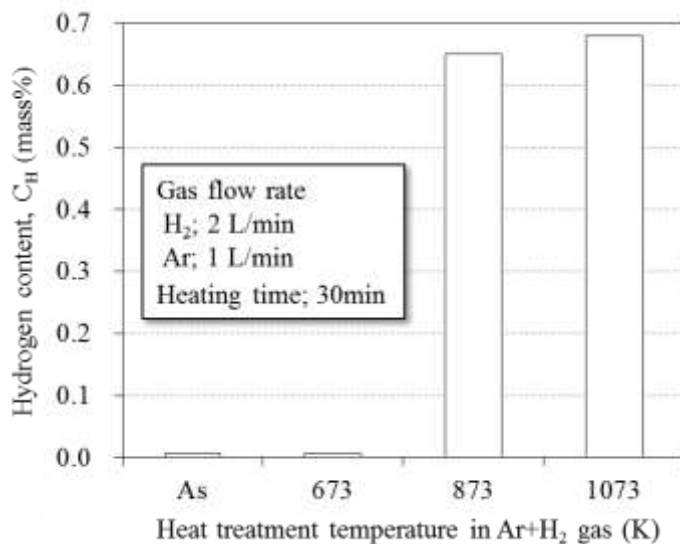


図 22. Ti-64 合金切削屑の水素化熱処理後の各試料に含まれる水素含有量

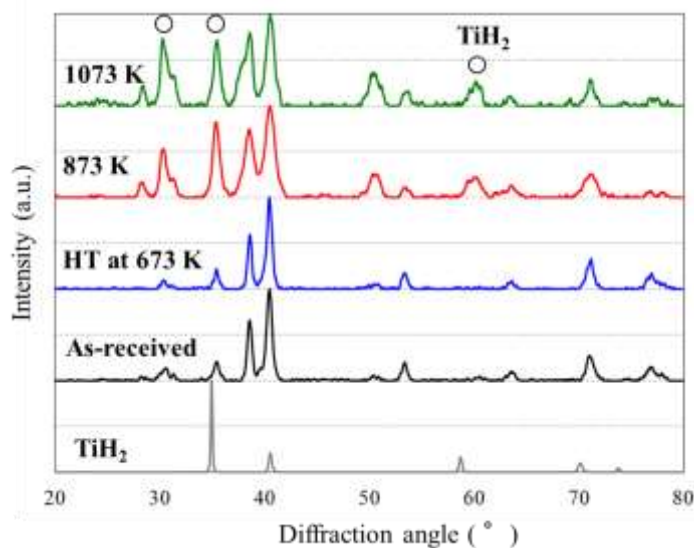


図 23. Ti-64 合金切削屑の水素化熱処理後の各試料に対する XRD 結果（水素化物相の同定）

出発原料として用いたチタン切削屑 (as-received) に含まれる水素量 66ppm に対して、673K の熱処理サンプルでは 63ppm と同等レベルであり、重量変化はないと言えるが、熱処理温度を 873K および 1073K に設定した試料では水素含有量は 0.65~0.68mass% に達しており、出発原料に対して約 100 倍にまで増大している。このことから TG-DTA 曲線での反応挙動に対応して、873K 以上の水素ガス雰囲気での熱処理によりチタン合金切削屑は水素ガスを反応して顕著な水素量増加が確認できた。また、XRD 結果において、873K と 1073K での熱処理材では、原料の切削屑に見られない TiH_2 に相当する回折ピークが明瞭に検出されている。上述した水素量の増加現象を勘案すると、873K 以上の熱処理によりチタンの水素化反応が進行したことで水素化合物が生成したと結論付けることができる。

(2) 水素含有チタン合金切削屑の粉砕加工性の評価 (平成 25 年度研究成果)

そこで、水素化反応に伴って生成した脆性化合物相 TiH_2 がチタン切削屑の粉砕加工性に及ぼす影響を調査すべく、遊星型ボールミル装置 (PBM) を用いて粉砕加工時間と試料の平均粒子径の関係を調査した。ここでは、回転速度 200rpm 一定とし、ジルコニア ZrO_2 製ポット容器に各条件で熱処理したチタン切削屑と ZrO_2 製ボール媒体 (直径 ϕ 10mm) を重量比で 1:12 の割合で投入して最長 1 時間の粉砕処理を施した。ポット容器内での切削屑の粉砕状況を目視にて 10min、30min、1 時間で観察した結果を図 24 に示す。 TiH_2 成分を含まない原料の切削屑 (未熱処理サンプル) と 673K の熱処理サンプルでは、10min 経過後において原料で見られる連続した切削屑が残存している。これに対して、 TiH_2 を含む 873K と 1073K の熱処理試料では全て粉末状態に粉砕されており、水素を吸収して脆性な TiH_2 成分を含むことで粉砕加工性が著しく改善したことがわかる。投入した切削屑の重量から螺旋状の切削屑 (未粉砕サンプル) の重量を引いた値を投入重量で割ることで回収率 (%) を算出した結果、原料切削屑では 58%、673K 熱処理試料では 72% であったが、873K および 1073K の熱処理試料では、螺旋状切粉は完全に粉砕されており、回収率は 100% を示した。

673K~1073K の各温度での水素化熱処理試料サンプルについて 1 時間粉砕加工処理後、および 873K 熱処理試料での 10min と 30min の粉砕加工後のサンプルを対象に、レーザ回折式粒度分布測定器を用いて粒度分布を測定した結果を図 25 に示す。ここで、673K 熱処理品では、残存する未粉砕の螺旋状切粉を除き、粉末粒子状になった試料サンプルを対象に粒度分布を計測した。また、平均粒子径 D_{50} に着目し、各サンプルの 1 時間粉砕加工を施した際の D_{50} 値を整理した結果を図 26 に示す。同様に、原料切削屑と 673K 熱処理品では、未粉砕の螺旋状サンプルは取り除いて測定した。原料切削屑と 673K 熱処理サンプルは $460\mu\text{m}$ 程度であるのに対して、873K および 1073K での熱処理品はそれぞれ $111\mu\text{m}$ 、 $162\mu\text{m}$ と粉砕加工が進行してより微細な粉末が得られた。走査型電子顕微鏡により試料外観を観察した結果、1073K 熱処理試料では、より微細に粉砕された粉末同士の結合・固着による造粒化が進行しており、そのために見かけの粒子径が $162\mu\text{m}$ と増大したものと考えられる。

次に、量産性を考慮したチタン切削屑の粉砕加工方法の検討を行った。サンプルの粉砕性を向上するためのボール媒体を必要とする遊星型ボールミル装置 (PBM) は実験室レベルの粉砕機であるため、量産化を考えた場合には、ボール媒体を必要としない粉砕方式である揺動型粉砕機 (ロッキングミル RM) を用いた粉砕加工性の評価が望ましい。そこで、同一条件下にて Ti-64 合金切削屑 (873K にて水素化熱処理を実施) についての粉砕加工試験を行い、平均粒子径 D_{50} 値の加工時間依存性を調査した。その結果を図 27 に示す。RM 装置を用いた場合でも PBM 装置を用いた際の加工性能と顕著な差異はなく、粉砕加工時間の経過に伴って平均粒子径は減少し、1 時間の粉砕処理後における平均粒子径は $104\mu\text{m}$ となった。通常の水素

化・脱水素化 (HDH) 製法で Ti 合金粉末を製造する際、水素化処理原料の粉砕加工時間 (粒子径 30~150 μ m) は 48~72hrs/10kg 程度である。今回の粉砕加工処理条件に換算すると、約 1.5~2hr での粉砕加工に相当することから上述した実験レベルでの粉砕加工結果に基づいて、ロッキングミル装置を用いてスケールアップ化の際にも十分な経済性が確保できることから、量産時の粉砕加工に適用可能な範囲であるといえる。

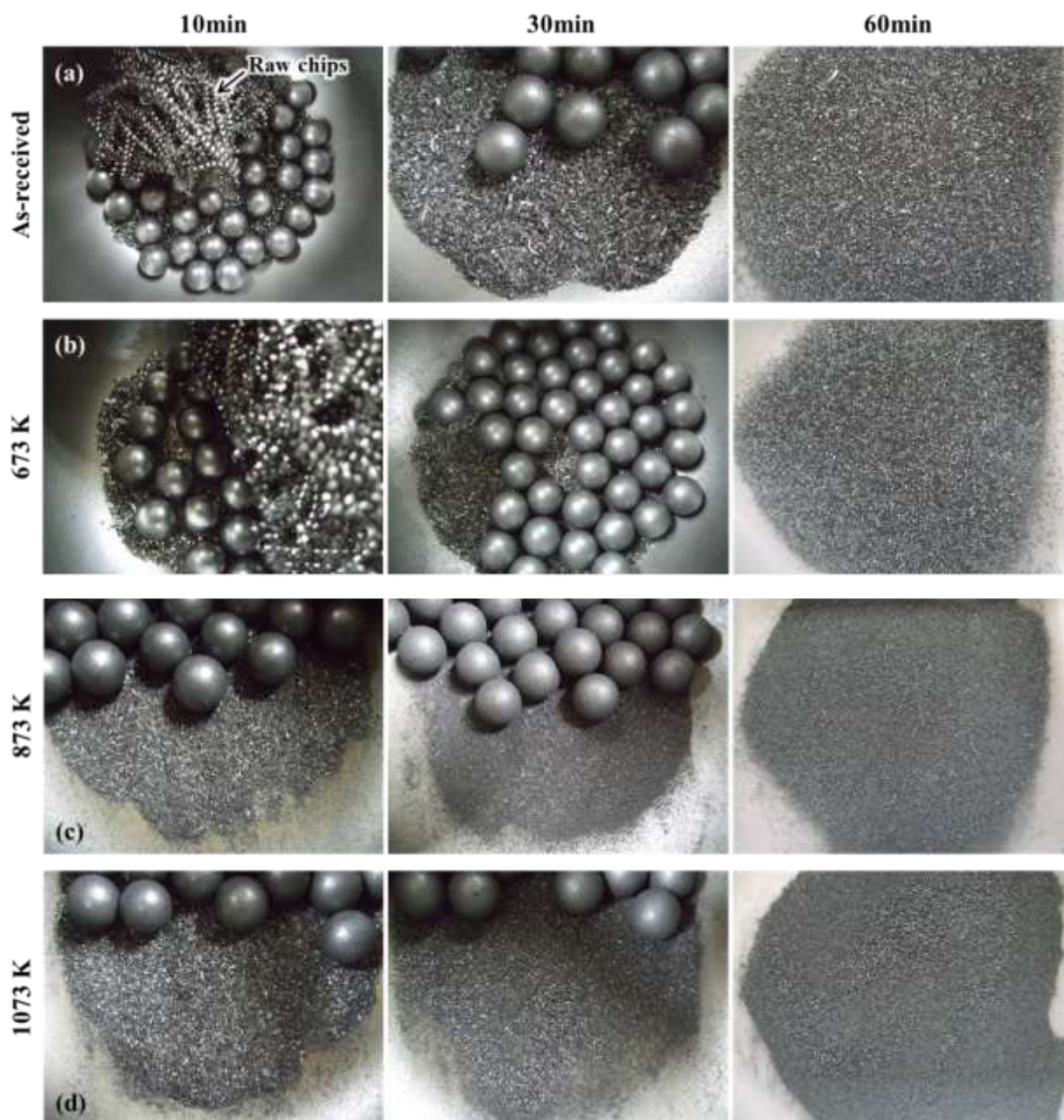


図 24. 各熱処理温度で水素化処理した Ti-64 合金切削屑を粉砕加工した際ポット容器内での切削屑の粉砕状況に関する目視観察結果 (粉砕加工時間: 10min、30min、1 時間)

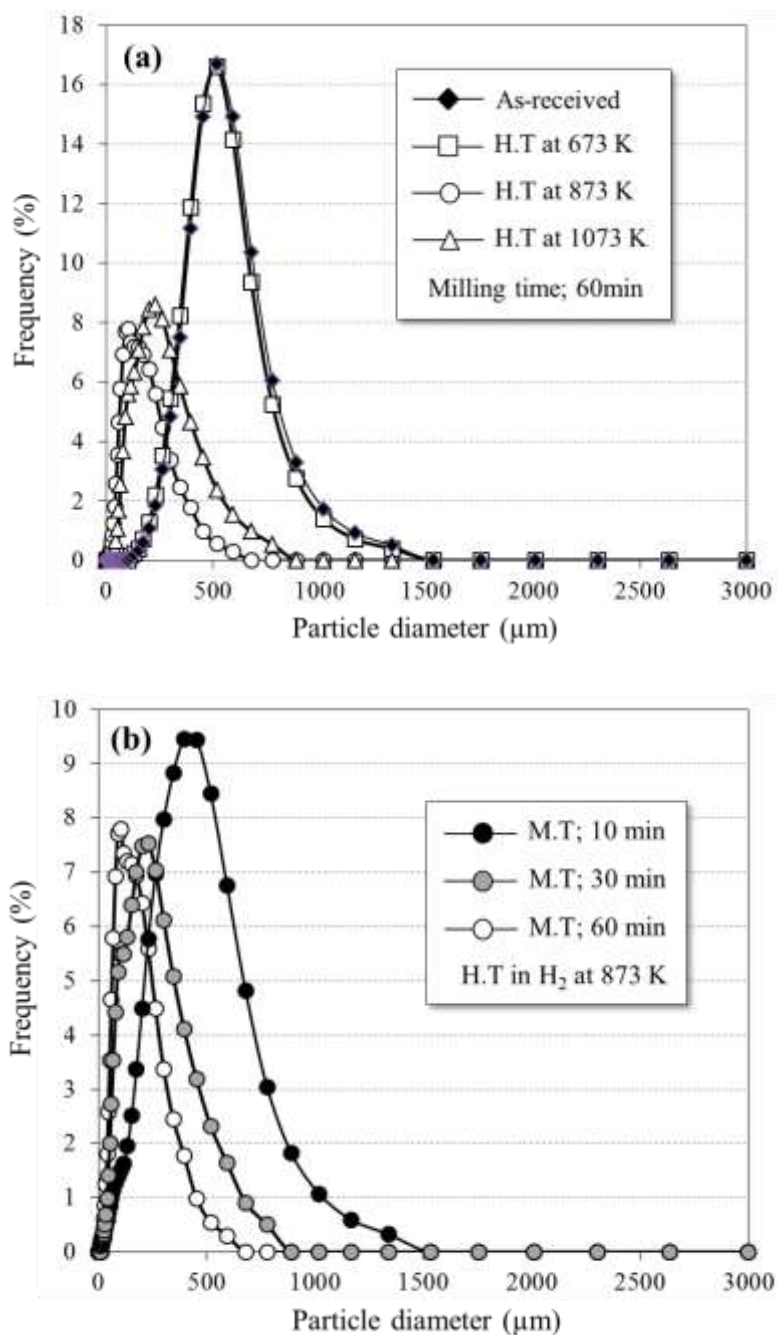


図 25. 各熱処理温度で水素化処理した Ti-64 合金切削屑の粒度分布測定結果
 一粒度分布に対する熱処理温度の影響(a)と粉砕加工時間の影響(b)
 (673K 熱処理品では、未粉砕の螺旋状切粉を除いた試料サンプルを対象)

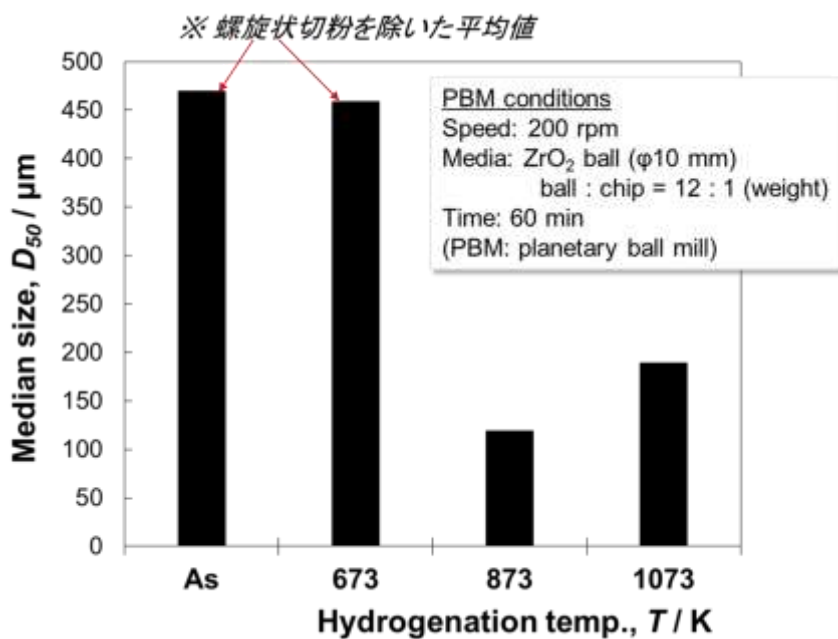


図 26. 1 時間の粉砕加工処理後の Ti-64 合金切削屑の平均粒子径と水素化熱処理温度の関係

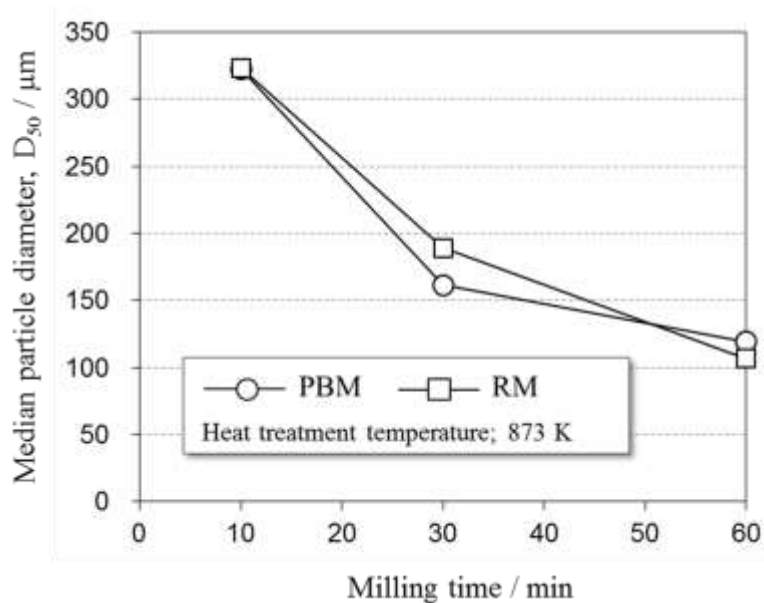


図 27. 実験室用粉砕加工機 (PBM) と量産用粉砕加工機 (RM) による水素化処理した Ti-64 合金切削屑の粉砕加工性評価結果 (水素化熱処理温度; 873K)

さらに、粉碎した Ti-64 合金粉末に含まれる水素を除去すべく、アルゴンガス雰囲気管理した管状加熱炉内で 873K にて 30min の熱処理を施した。得られた試料(HCDS)の水素含有量の測定結果を図 28 に示す。ここでは、比較データとして、原料切粉(As)、水素化熱処理後の切粉(H)、市販の Ti-64 合金粉末(AsCS)、Ti-64 相当の JIS-60(最大含有量)の特性を示す。873K での Ar 雰囲気での熱処理により水素化処理時(0.66wt%)から原料切粉と同等の水素含有量(0.007wt%)にまで低下しており、粉碎性改善のために吸着させた水素成分の完全除去を実現できた。同様に、酸素および炭素の含有量を測定した結果、それぞれ 0.06wt%、0.04wt%であった。平成 25 年度における当事業での不純物量に関する目標値($H \leq 0.05\text{wt}\%$ 、 $O \leq 0.07\text{wt}\%$ 、 $C \leq 0.05\text{wt}\%$)と対比すると、いずれも満足していることがわかる。実際には、粉碎加工粉末を成形固化した後、焼結過程で水素成分の除去を同時に行うが、まずは、事前検討として上記の実験を行ったが、目的とする水素含有量にまで低減することができた。したがって、本研究で提案した水素化熱処理によるチタン合金切削屑の粉碎性向上と粉末化ならびに後熱処理による水素成分の除去プロセスを適用することで、市場で回収・流通する切削屑から不純物量を管理したチタン合金粉末に再生できる可能性を実証した。

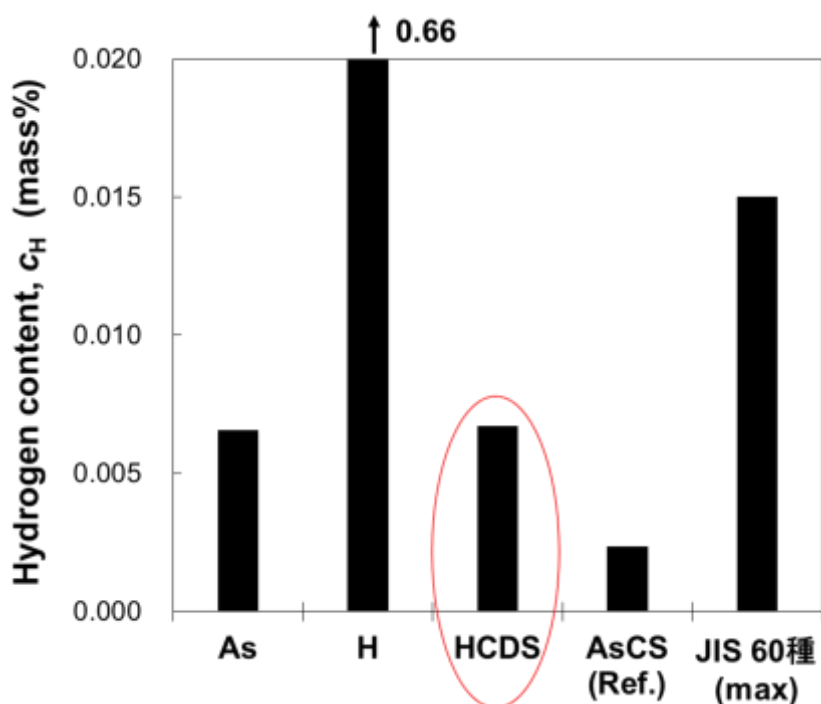


図 28. 水素化熱処理+粉碎加工処理を施した Ti-64 合金切削屑に対して水素除去熱処理(873K-30min)を施した試料(HCDS)の水素含有量の分析結果と JIS60 種(Ti-64 合金相当)における水素規定上限値との比較

(3) 脱水素化同時焼結プロセスの開発（平成 26 年度研究成果）

最も小さい元素である水素原子はチタン結晶粒界での拡散速度が大きいため、チタン粉末間の固相焼結現象の促進に寄与すると考えられる。既往研究では、このような特徴を活かして水素化チタン粉末を原料とした低温焼結プロセスの研究が行われている。例えば、図 29 に示すように水素化チタン粉末に Al-V 合金粉末を添加し、汎用合金である Ti-6%Al-4%V に合致する配合組成を準備し、この混合粉末を成形固化及び 1373K 焼結することで水素含有量は 0.06% 程度にまで減少した完全緻密な Ti-6Al 焼結合金の創製に成功している³⁹⁾。その際、焼結過程において原料粉末に含まれる水素成分はチタン素地中を拡散し、系外へと放出された。言い換えると、本研究で水素化反応により微量の水素を含むチタン切削屑を粉砕加工後、成形・焼結する際にも水素成分は完全に除去できる可能性が考えられる。

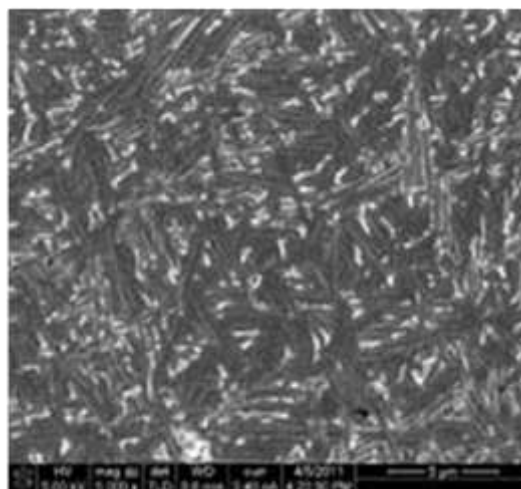


図 29. 水素化チタン粉末を用いた完全緻密化 Ti-6%Al-4%V 焼結合金の組織構造写真³⁹⁾

そこで、前述した平成 25 年度の研究成果を踏まえて、水素含有チタン切削屑を成形固化した後、脱水素化処理とその後の Ti 粉末同士の固相焼結を同時に促進すべく、アルゴンガス（流量 3 liter/min）雰囲気中で温度を 973K~1273K に管理して 3hr の熱処理を施した。その際の熱処理温度に対する焼結体の相対密度の関係を図 30 に、また焼結体に含まれる水素量および酸素量の熱処理温度依存性を図 31 にそれぞれ示す。なお、同図には市販の純チタン粉末を用いた成形固化体を比較材として同一条件下で熱処理を行い、得られた各焼結体の相対密度の温度依存性を調査した結果を併せて示す。熱処理前の出発素材である水素化チタン (TiH₂) 粉末成形体の相対密度は 84.7% であり、通常の純チタン粉末成形体と同等の値であることから水素化チタン粉末の成形性においては特段の問題ないといえる（圧密化機構に関する詳細は次項で説明）。いずれの焼結体においても相対密度は熱処理温度の増加とともに増大しており、拡散現象に基づく固相焼結が進行しているといえる。いずれの原料粉末においても 1273K での常圧焼結後では相対密度は 96.2% に達しており、十分な緻密化が生じたと考える。特に、水素化チタン粉末では、973K 付近で一旦、相対密度が低下しているが、これは 753K 付近で熱分解した水素ガスにより形成された粉末間の空孔（空隙）が残留することに起因するが、その後、1073K 以上の熱処理によりチタン粉末間での焼結現象の促進によって残留空孔が閉鎖した結果、相対密度が再度、増加したと考えられる。その過程でチタン素地中を拡散し易い水素原子を含むことで純チタン粉末に比べて 1073K~1123K での相対密度が増大したと考える。他方、水素含有量に関しては、図 31 に見るように熱処理温度の増加に連れて減少しており、1273K において 0.067mass% に達したが、前出の図 28 に比べて水素含有量が増大していることがわかる。この要因として、粉末成形体とすることで粉末状態と比較して比表面積が顕著に低減した結果、水素化合物相の熱分解時に発生する水素ガスの放出経路も減少するため、系外への放出が抑制されたことでチタン焼結体中の残留水素量の増加を招いたと考えられる。なお、酸素量および窒素量に関しては、熱処理温度に対して僅かに減少する傾向を有していることから、放出された水素による還元雰囲気チタン粉末焼結体の周囲に形成されることで酸化および窒化反応が抑制されると共に、酸素および窒素が水素と反応して系外に放出された結果であると考えられる。

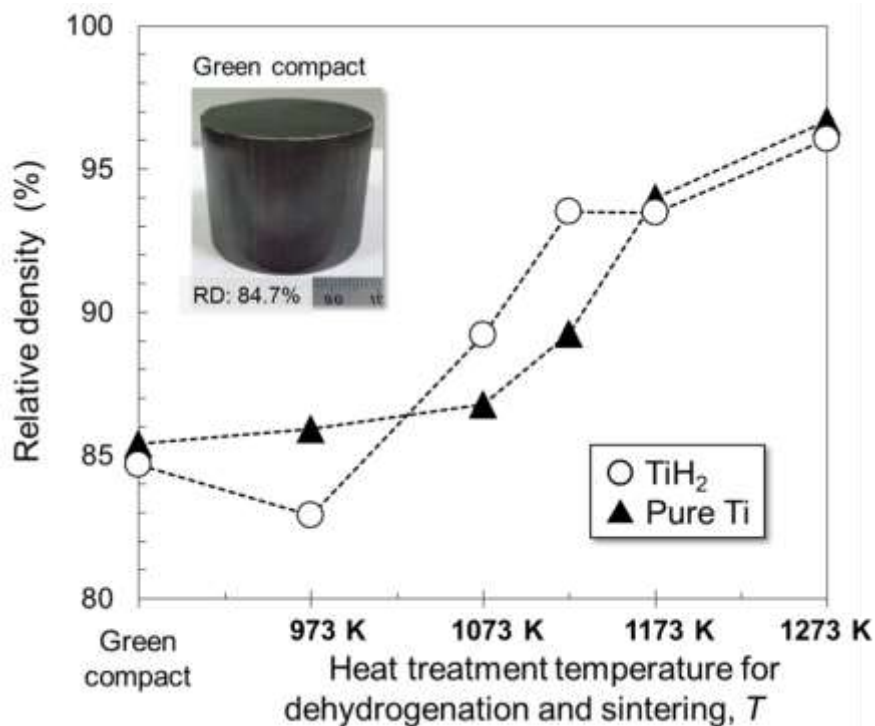


図 30. 水素化チタン粉末と純チタン粉末を用いた焼結体における相対密度と焼結温度の関係

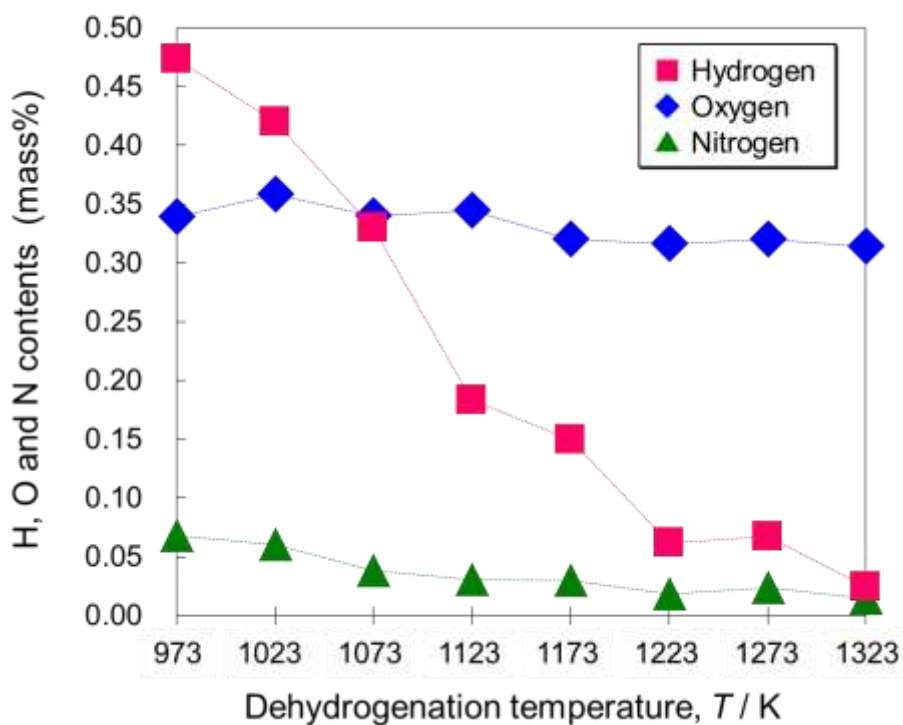


図 31. 水素化チタン粉末焼結体における水素、酸素、窒素含有量と焼結温度の関係

前節の図 30 に示したように、水素化チタン粉末と純チタン粉末のいずれを用いた場合でも焼結体の相対密度において顕著な差異は見られず、1273K での焼結体では両者は約 85% の相対密度を呈した。

しかしながら、図 32 に示す両圧粉体（常温にて圧力 600MPa を付与した場合）の内部組織に関する観察結果に見るように、その緻密化機構は全く異なっており、水素化チタン粉末 (a) は脆性であることから粉末粒子自身の破砕による粒子間空隙への再配列によって、他方、純チタン粉末 (b) は延性に富むことから粉末自身の塑性変形によって、それぞれ緻密化されていることがわかる^{40, 41)}。次に、圧粉焼結体に注目すると、1073K で焼結を施した水素化チタン粉末を用いた焼結体の相対密度は、同条件で処理を施した純チタン粉末焼結体よりも高い値を示している。これは、原料粉末による焼結時の相 (phase) の違いに起因していると考えられる。すなわち、純チタン粉末では、 α/β 同素変態温度が 1158K であることから、焼結 (1073K) 時の相は α 相のみであるのに対して、水素化チタン粉末では、素地中に含まれる水素が β 相に対する安定化元素であり、 α/β 同素変態温度を低下させることから脱水素化同時焼結過程において β 相を経由することが知られている^{34, 35, 40)}。その際、固相焼結現象を支配するチタン (β 相) の自己拡散係数は α 相の場合と比較して 2 桁程度大きくなることから水素化チタン粉末圧粉体では、より早く焼結反応が進行したものと理解できる。一方、1173K および 1273K での焼結においては、いずれの原料粉末であっても β 相領域で焼結反応が進行するため、水素化チタン粉末と純チタン粉末の間において焼結後の相対密度の顕著な差異は認められなかった。なお、水素化チタン粉末を原料として得られた最高密度は 1273K にて焼結した際の相対密度 96.0% であり、この焼結体は放電プラズマ焼結 (spark plasma sintering, SPS) 法⁴²⁾を用いて作製した純チタン粉末焼結体 (相対密度: 97.6%) に比肩する高い相対密度を示した。

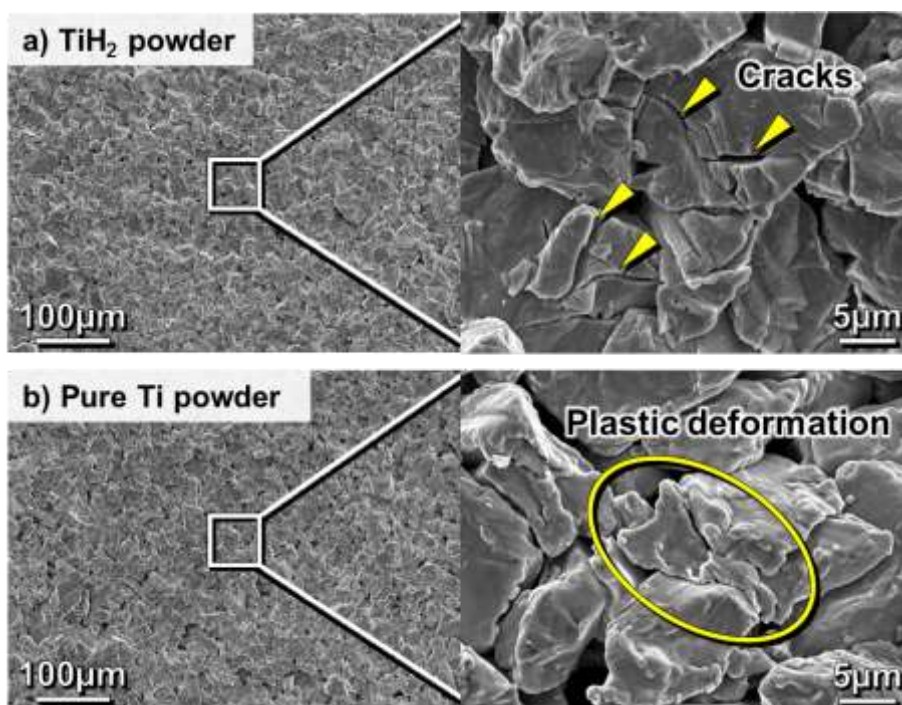


図 32. 水素化チタン粉末と純チタン粉末の圧粉体の内部組織観察結果

(4) 水素化チタン粉末の圧密化挙動の解析 (平成 26 年度研究成果)

上述の通り、水素化チタン粉末の焼結性能は、純チタン粉末と同等であることが確認できたが、焼結前の初期段階、すなわち、圧粉体の状態での相対密度 (残存空孔量) によって焼結挙動が大きく異なることは十分に予想される。他方、純チタン粉末の異なり、水素化チタン粉末は脆いために圧縮過程で破碎・粉砕して粒子径が小さくなり、その結果、粉末間の空隙を充填するように緻密化が進行すると考えられる。

本研究者は、これまでの各種金属粉末の圧密化挙動に関して、圧縮試験による実験データを確率的モデル (Cooper-Eaton 圧縮式)⁴³⁾ によって整理し、粒子の再配列と塑性変形/破碎微粒化といった異なる機構により圧粉体全体としての圧密化挙動に関する定量的な解析を行ってきた⁴⁴⁾。

そこで、本モデルを用いて脆性な水素化チタン粉末の圧密化機構について定量的に解析し、高密度な圧粉体を作製するための成形固化条件について検討する。これまでの観察結果を通じて、圧縮過程で水素化チタン粉末の内部にマイクロクラックが発生し、粉末自身が分割・分断することで、より微細な粉末粒子を形成する現象を確認した。そこで、このような脆性な粉末特有の破碎現象を考慮した圧密化挙動を解析すべく、微細な 1 次粒子の集合体である造粒 2 次粒子を対象とした「マクロ粒子再配列(macro-rearrangement) + 破碎微粒化 + ミクロ粒子再配列(micro-rearrangement)」の 3 因子による Cooper-Eaton 圧縮式を提案する。本モデルを用いた解析において、粉砕加工条件によって水素化チタン切削粉末の粒子径も異なることを踏まえて、実験に際しても粉砕加工条件によって種々の粒径分布を有する粉末を準備し、それらの見かけ密度 (AD 値) を変えることで異なる変形機構からなる圧縮試験データを採取して圧密化挙動解析を行った。

1) 3 項 Cooper-Eaton 圧縮式による脆性粉末の圧密化挙動の解析方法

圧粉成形過程における粉末の圧密化挙動の圧力依存性を評価すべく、本実験では 25ton 万能式圧縮試験機にセットした成形用金型 (内径; $\phi 11.3\text{mm}$ 、型材質; 超硬) 内に水素化チタン粉砕微粉末 5g を充填して圧粉成形を行なった。但し、ステアリン酸亜鉛を溶解したアセトン溶液を潤滑剤として金型の内壁および上下パンチに塗布し、乾燥後に粉末を充填した。圧縮時の加圧速度を 0.5mm/s 一定とし、圧縮過程において粉末に作用する荷重および上パンチの変位量の関係を測定してその圧縮変位量から成形体体積の減少量を算出した。そして、抽出し後の成形体の全長および直径から成形体の体積を求め、この値が金型内の最大加圧下での粉末体積と同一であると仮定して、先に測定した成形体体積の減少量を加算することで各成形圧力と成形体体積との相関(圧力 P-容積 V 曲線)を求めた。粒子再配列機構の影響を厳密に評価するためには、可能な限り低圧力条件での圧縮変位量を測定することが有効であることから本実験では最小荷重を 98N とし、最大荷重 78kN に設定した。なお、比較として造粒処理を施さない 1 次粒子原料粉末についても同様の方法で圧縮特性を評価した。

ここでは、式 (4.5) に示すように粉末を金型内で圧縮成形する際の圧密化機構を粒子の再配列による体積減少と粒子の塑性変形および破碎による体積減少から成ると仮定し、確率過程論に基づいて 2 項の指数関数の線形式として表現した Cooper-Eaton 式を用いた⁴⁵⁾。

$$V^* = (V(0) - V(P)) / (V(0) - V(\infty)) = a_1 \exp(-k_1/P) + a_2 \exp(-k_2/P) \quad (4.5)$$

$$a_1, k_1; \text{Coefficient of rearrangement} \quad a_2, k_2; \text{Coefficient of plastic deformation/fragmentation} \quad (a_1 + a_2 = 1)$$

ここで、 $V(0)$ は無加圧状態での水素化チタン粉末の充填容積であり、本実験では各粉末の AD 値を用いて求めた。 $V(\infty)$ は空隙が存在しない状態での粉末容積であり、秤量した試料粉末の質量と真密度から算出した。右辺第 1 項は粒子再配列による体積圧縮率、第 2 項は粒子の塑性変形 (plastic deformation) と破碎現象

(fragmentation) による体積圧縮率に相当する。 a_1 および a_2 はそれぞれ極限圧力付加状態 ($P \rightarrow \infty$) における各圧密化機構による体積圧縮率を意味しており、例えば、 a_1 が a_2 よりも大きい場合は、粉末の全体積圧縮量に占める粒子再配列の寄与度が大きいことを示唆している。また k_1 、 k_2 は各圧密化機構の開始相当圧力を表しており、その値が大きいほど高い圧力条件下でその圧密過程が生じることを表わしており、 k_1 が大きくなるにつれて粒子再配列による圧密化機構が起こり難くなることを意味する。本実験では、圧縮試験により得られた圧力 P - 容積 V の相関データから非線形最小 2 乗法によって各定数 (a_1 、 k_1 、 a_2 、 k_2) を算出し、これらを用いてそれぞれの圧密化機構による体積圧縮率の総和 V^* ($0 \leq V^* \leq 1$) を算出する。その結果、粉末の圧縮特性の成形圧力依存性および緻密化過程での到達圧密率を定量的に把握できる。

2) 従来の 2 項圧縮式による水素化チタン粉末の圧密化挙動解析結果

まず、粒子再配列機構の寄与度パラメータ a_1 と造粒粉末の AD 値の関係を図 33 に示す。造粒粉末を用いた場合の a_1 値は原料粉末に比べて増加しており、その値は AD 値の増加に対してほぼ直線的に減少している。これは AD 値の小さい粉末を金型内に充填すると粉末間の空隙量が増加するため、圧密化過程において粉末が移動し易くなり粒子再配列機構の寄与率が大きくなったものと考えられる。

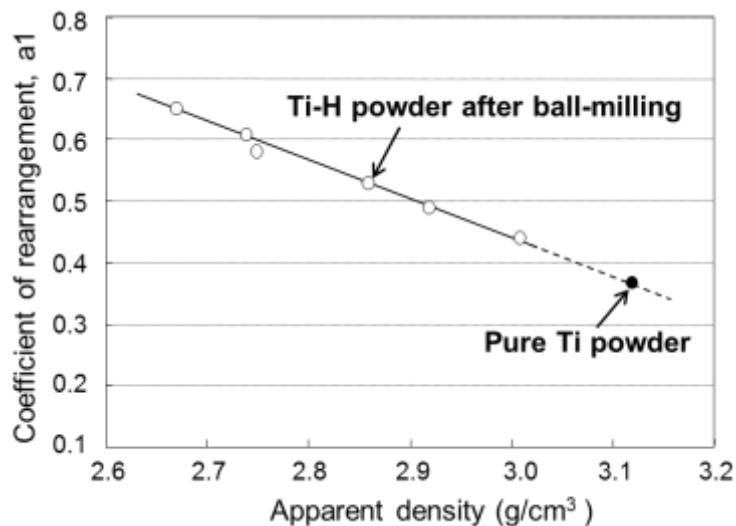


図 33. 圧縮式における粒子再配列項と粉末の見かけ密度の関係

また、図 34 に示すように原料粉末および AD 値の異なる造粒粉末における圧縮試験時の圧力-圧縮変位量の関係において、成形圧力が 100MPa 程度迄の比較的低い加圧領域での圧縮変位量は原料粉末に比べて造粒粉末が大きく、造粒粉末の AD 値が小さくなるに連れてその値は増加している。これらの結果から圧密過程の比較的初期段階においては、充填時に生じた粉末間の空隙と粉砕粉末内部に存在する空隙を埋めるように造粒粉末自身およびそれを構成する 1 次粒子粉末が移動と再配列を繰り返すことで圧密化現象が進行すると考えられる。

以上の結果に基づき、圧縮過程における造粒粉末の圧縮挙動は図 35 に示すような圧密化モデルにより進行すると考えられる。なお、(a)は従来から提案されている金属粉末の圧密化過程を表現した模式図であり、(b)が今回提案した圧密化モデルである。

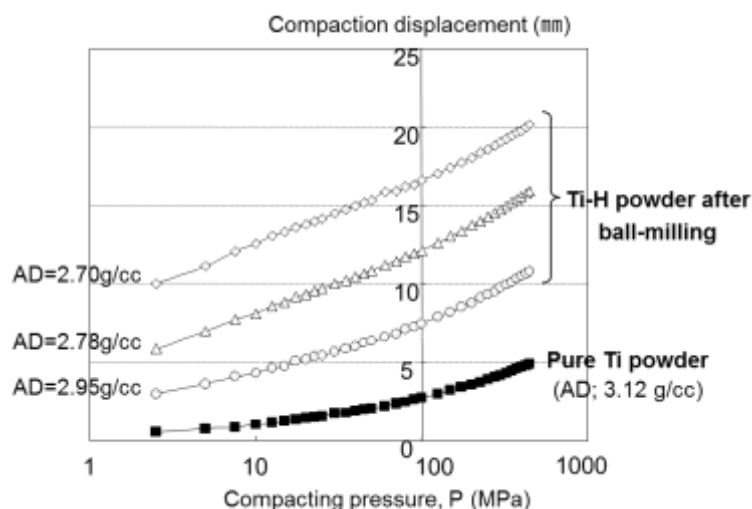


図 34. 各水素化チタン粉末における成形圧力と圧縮変位の相関データ

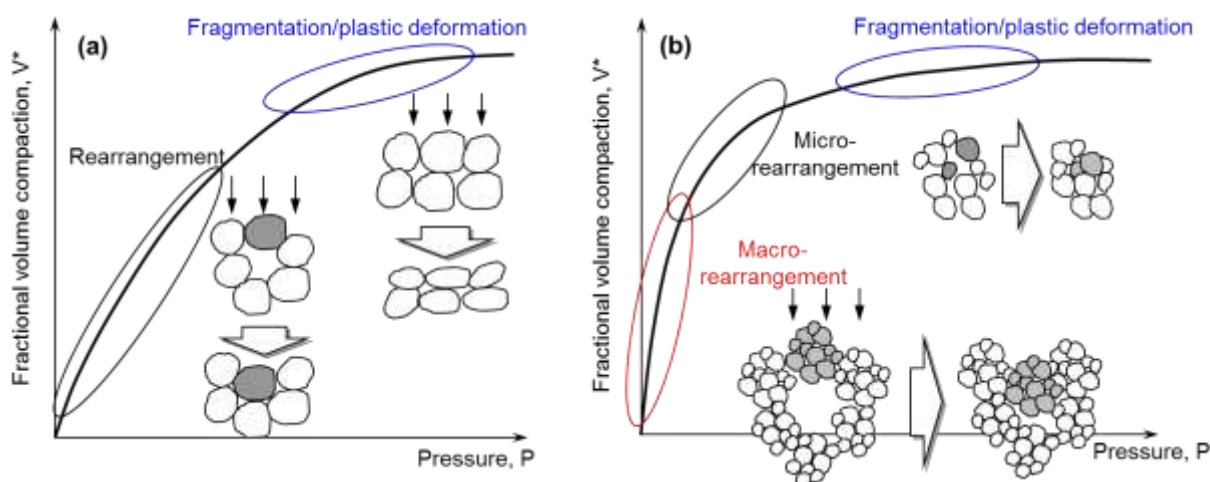


図 35. Cooper-Eaton 圧縮 2 項モデル(a)と 3 項修正モデル(b)における粉末の圧密化挙動の模式図

単一金属粉末においては(a)に示すように、低圧力域では粒子の移動・再配列によって粒子間の空隙が埋められる現象が主として生じ、高圧力域では粒子の塑性変形や破碎によって粒子同士の接触点付近の比較的狭い空隙が埋められる現象が支配的となる。これに対して造粒粉末の圧密化挙動は(b)に示すような機構によるものと推察される。粒子の塑性変形が生じるまでの低圧力域では(a)と同様に主に粒子再配列機構が生じるが、これは①金型内に造粒粉末を充填した際に造粒粉末間に生じる空隙 (Inter-pore) を埋めるように造粒粉末自身が移動する「マクロな粒子再配列」と、②造粒粉末内部に存在する空隙 (Intra-pore) を閉鎖するように造粒粉末を構成する 1 次粒子粉末の移動・再配列による「ミクロな粒子再配列」に分類できる⁴⁴⁾。そして両機構が進行して粒子間の空隙が埋められると、圧縮成形圧力が造粒粉末を構成する 1 次粒子粉末に付加されて粒子の塑性変形あるいは破碎現象が生じる。但し、図 34 に示した圧縮変位量と粉末の AD 値の関係からマクロな粒子再配列機構がより低い圧力域で進行すると考えられる。

3) 3段階での圧密化を想定した修正圧縮式を用いた解析結果

次に、上記の造粒粉末の圧密機構を考慮した修正 Cooper-Eaton 縮式を提案し、これを用いて造粒粉末の圧密化挙動解析を行なった。具体的には、マクロ粒子再配列およびマイクロ粒子再配列は従来の粒子再配列と同様の圧縮曲線で整理できると考えて、式 (4.6) に示すような 3 項の指数関数の線形和からなる修正式の適用を試みた。

$$V^* = (V(0) - V(P)) / (V(0) - V(\infty)) \\ = a(r1) \exp(-k(r1)/P) + a(r2) \exp(-k(r2)/P) + a(p) \exp(-k(p)/P) \quad (4.6)$$

$a(r1)$, $k(r1)$; Coefficient of macro-rearrangement $a(r2)$, $k(r2)$; Coefficient of micro-rearrangement

$a2$, $k2$; Coefficient of plastic deformation/fragmentation $(a(r1)+a(r2)+a(p)=1)$

計算方法は従来の 2 項からなる計算プログラムにおいてマクロ粒子再配列の項を追加し、粉末の圧縮データを用いて非線形最小 2 乗法によって式中の各パラメータを算出した⁴³⁾。なお、マクロ粒子再配列が最も低い加圧領域で生じると考え、右辺第 1 項をマクロ粒子再配列、第 2 項をマイクロ粒子再配列、そして第 3 項を塑性変形・破砕現象によるものとした。

まず、造粒粉末の圧密化挙動に及ぼす粒子再配列と塑性変形の寄与度を評価すべく、式(4.5)および式(4.6)により算出した a 値 ($a(r)$; 粒子再配列、 $a(P)$; 塑性変形) と粉末の AD 値との関係を図 36 に示す。

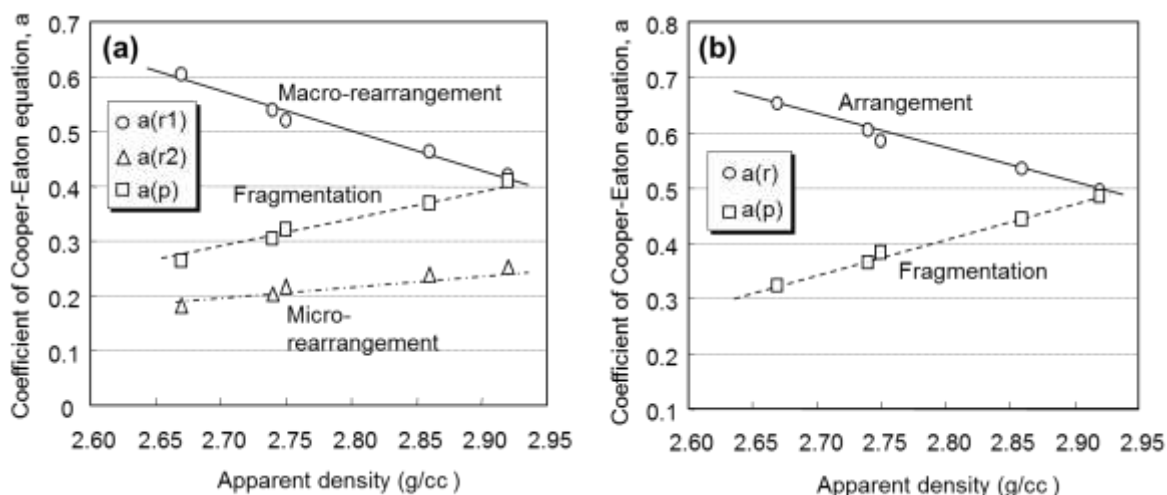


図 36. 圧縮式の項数と粉末の見かけ密度の関係—3 項モデル(a)と 2 項モデル(b)

(a)は今回提案した 3 項モデルに基づく修正式による計算結果であり、(b)は従来の Cooper-Eaton 式を用いた結果である。なお、両図は同じ圧縮データを用いて計算した結果である。これに見るように修正式によれば、マクロおよびマイクロ粒子再配列と塑性変形のそれぞれによる粉末の圧密化挙動への寄与度を分離することができる。その結果、マクロ粒子再配列機構の寄与度を示す $a(r1)$ 値は、2 項モデルでの計算結果と同様に造粒粉末の AD 値が増加するに従ってほぼ直線的に減少する。一方、マイクロ粒子再配列の寄与度を示す $a(r2)$ 値に関しては、 $a(r1)$ 値の傾向とは逆に AD 値の増加に伴って増大する。この結果は、造粒粉末の AD 値と造粒粉末内の Intra-pore 量に起因している。前述したようにミクロな粒子再配列とは、原料粉末同士が結合してできた造粒粉末内部の Intra-pore を閉鎖するように 1 次粒子粉末が移動および再配列する現象を意味している。ゆえに造粒粉末中の Intra-pore 量が多いほど圧密化過程における $a(r2)$ 値は増加する。一方、1 次

粒子間の結合が強固になると、造粒化が進行して内部の *intra-pore* 量が減少し、より緻密で粗大な球状の造粒粉末が得られる。その結果、造粒粉末の AD 値が低下する。つまり、造粒化が進行すると造粒粉末の AD 値は低下し、粉末内部の *Intra-pore* 量も低減する。以上のことから造粒粉末の AD 値が減少すると、*Inter-pore* 量が増えるためにマクロ粒子再配列の寄与率は増加するが、逆に *Infra-pore* 量が減少するためにマイクロ粒子再配列の寄与率が低下すると考えられる。また、いずれの造粒粉末においても $a(r2)$ 値に比べて $a(r1)$ 値が大きい。これは平均粒子径と AD 値から算出した粉末充填時の *Inter-pore* 量が約 30~40vol.% であるのに対して、造粒粉末の断面組織観察結果より求めた粉末内部の *Intra-pore* 量が約 8~15vol.% と小さいためにマクロ粒子再配列の寄与度を表す $a(r1)$ 値が大きくなったと考えられる。以上の結果より、造粒粉末を圧粉成形する際の粒子再配列による緻密化挙動では造粒粉末自身の移動によるマクロ粒子再配列機構が主な支配因子であるといえる。

4) 修正 Cooper-Eaton 圧縮式の適合性に関する検証

粉碎加工により粒度分布 (AD 値) が異なる水素化チタン粉末を造粒粉末と見立てて、その圧密化過程における粒子再配列と塑性変形の開始領域について修正式と従来式を用いて評価した。図 37 に AD 値に対する各圧密化機構の開始相当圧力パラメータ k 値の変化を示す。(a)、(b) は粒子再配列および塑性変形の各機構の開始相当圧力である。AD 値の違いによって多少の差はあるものの、修正式によれば $k(r1)$; 5.9~7.8MPa、 $k(r2)$; 22.5~31.4MPa、 $k(p)$; 323.4~362.6MPa となり、マクロ粒子再配列は極低圧力域で生じ、続くマイクロ粒子再配列機構も 30MPa 程度で完了する。 $k(p)$ 値からは 1 次粒子粉末の塑性変形がいずれも 350MPa 付近で開始していることを意味しているが、この値は本試料粉末を固化した合金の圧縮耐力 ($\sigma = 344\text{MPa}$) とほぼ一致しており、実際に粉末を圧縮した際の塑性変形能を精度よく推定している。一方、従来式によれば $k(r)$ 値; 6.9~11.8MPa となり、修正式での結果と同等であるが、 $k(p)$ 値は 117.6~147MPa と修正式による値に比べて 200MPa 程度小さい。これは従来式ではマイクロ粒子再配列と塑性変形との寄与率の分離が困難であるために両者が重複して計算され、その結果、 $k(p)$ 値は修正式によって算出した値に比べて小さくなったと考えられる。以上の結果より今回提案した修正式によれば、マクロ・マイクロ粒子再配列機構の開始度合いのみならず、算出した各圧密機構の開始圧力も高い精度で推定できることから本修正式の妥当性が検証された。

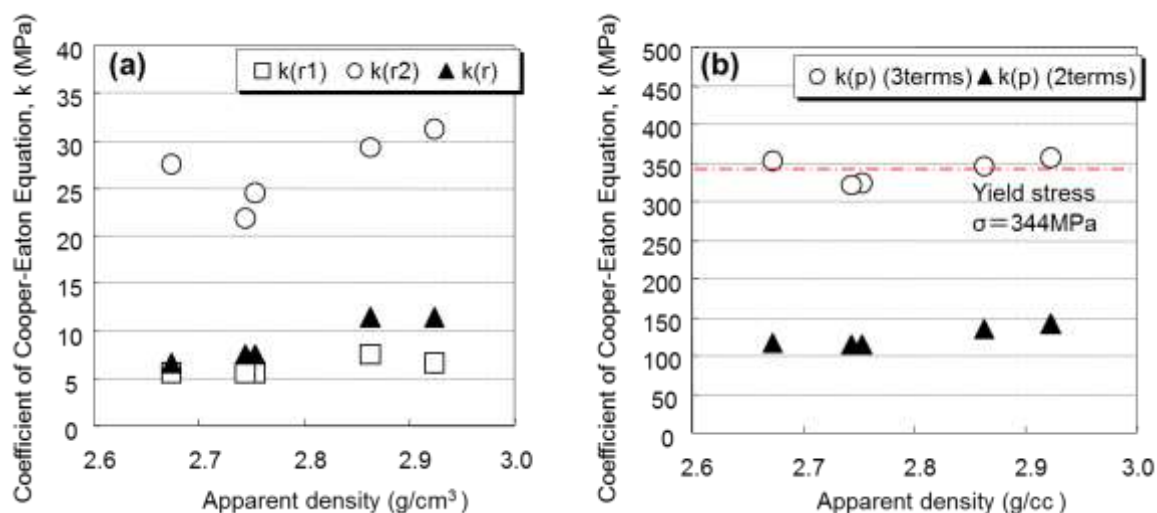


図 37. 圧縮式の変数 k 値の粉末見かけ密度依存性—3 項モデル(a)と 2 項モデル(b)

さらに、修正式により算出した各パラメータを用いて、圧縮圧力 784MPa を負荷した際の造粒粉末の全体積圧縮率におけるマクロおよびマイクロ粒子再配列の比率を整理した結果を図 38 に示す。

図 36(a)に記載の通り、AD 値が減少すると造粒粉末間の Inter-pore 量が増加するために造粒粉末の移動・再配列現象が進行し易くなり $a(r1)$ 値が増大する。その結果、マクロ粒子再配列による体積圧縮率 $V(r1)$ の比率が増加する。逆に AD 値が減少すると造粒粉末が緻密化するために粉末内部での 1 次粒子粉末の移動・再配列が進行し難くなり、マイクロ粒子再配列による体積圧縮率 $V(r2)$ の寄与度は低下する。また、 $V(r1)$ 値は $V(r2)$ 値の 2~3 倍と大きく、この結果も上記 3) 項で記載したように造粒粉末内の Intra-pore 量(約 8~15vol.%)に対して、充填時の造粒粉末間の Inter-pore 量(約 30~40vol.%)が 2~3 倍程度大きいことに起因すると考えられる。

次に、マクロおよびマイクロ粒子再配列と塑性変形の全圧密過程に対する寄与率について、体積圧縮率 V の対数と圧粉圧力の逆数 $1/P$ の関係を図 39 に示す。

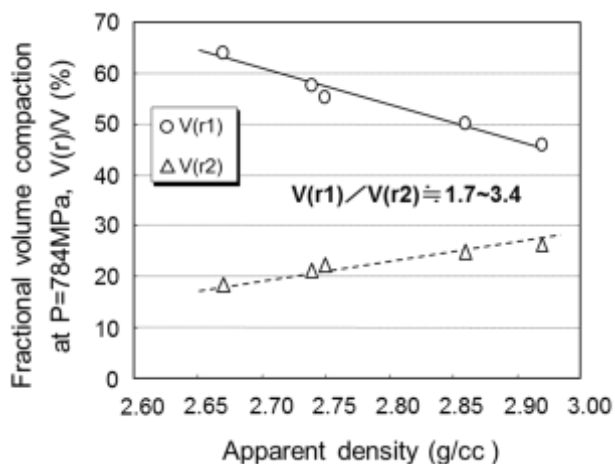


図 38. 3 項修正モデルを用いて算出した最終成形段階での体積圧縮率と粉末の見かけ密度の関係

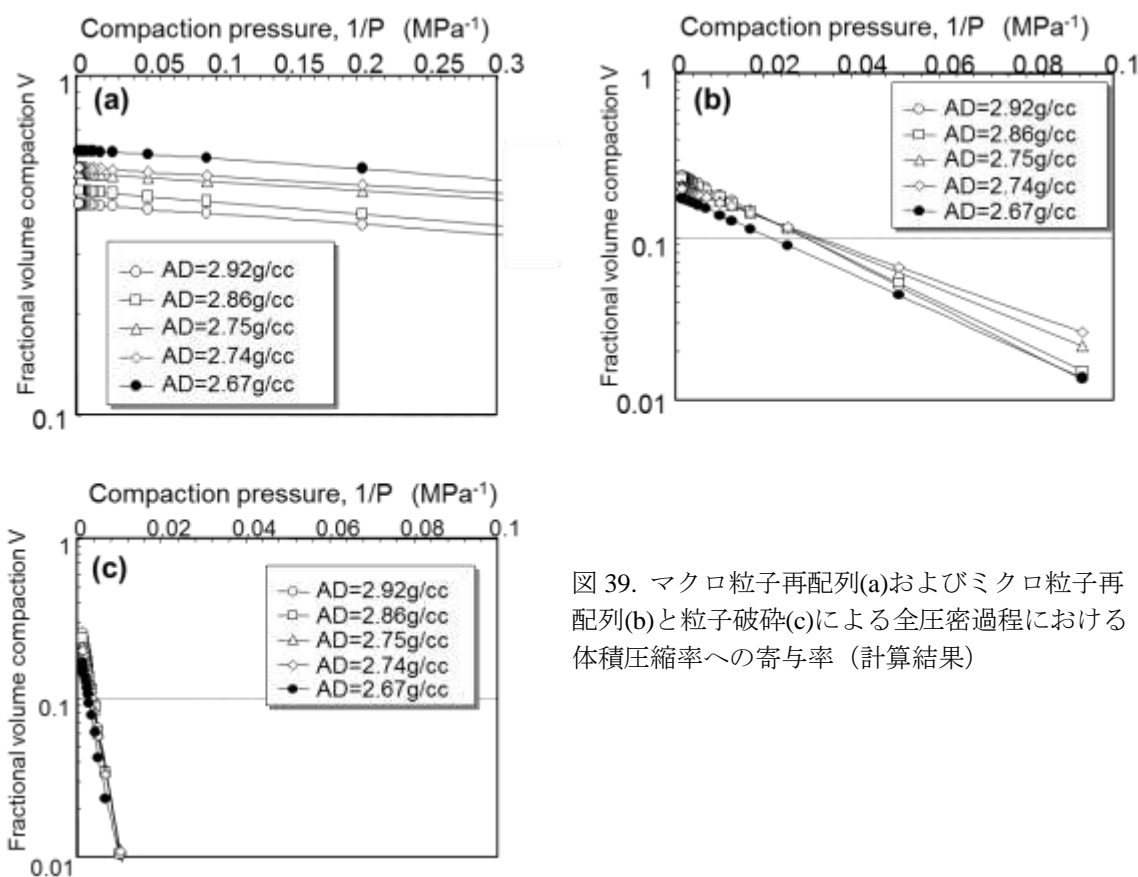


図 39. マクロ粒子再配列(a)およびマイクロ粒子再配列(b)と粒子破碎(c)による全圧密過程における体積圧縮率への寄与率 (計算結果)

(a)~(c)は順に、マクロ粒子再配列、ミクロ粒子再配列、塑性変形による体積圧縮率の対数と $1/P$ との関係であり、いずれも直線関係を有している。これは前記の式 (4.2) から判るように、体積圧縮率 V の対数が右辺の各項に対して $1/P$ の関数となる結果、 $1/P$ との直線関係として表現できる。(a)のマクロ粒子再配列の寄与率に関して AD 値が減少するにつれて体積圧縮率は全圧粉圧力域において増加しており、各直線の傾き、つまり $k(r1)$ 値はほぼ同じである。(b)のミクロ粒子再配列の寄与率について、低加圧領域では体積圧縮率の値に多少の差異はあるものの、高圧力域では圧密化への寄与度に顕著な差は見られない。一方、(c)の塑性変形の寄与率に関して圧密化に有効な体積圧縮率 0.01 以上の範囲では、各造粒粉末の体積圧縮率が粉末の AD 値に関係なくほぼ一つの直線として整理できる。本来、塑性変形は 1 次粒子粉末の降伏点や硬さ、剛性等に直接依存することから造粒粉末を構成する 1 次粒子粉末が同一である限り、たとえ AD 値が異なっても塑性変形による全圧密に対する寄与率は同等となる。そのため、(c)に示したように塑性変形による体積圧縮率のデータは AD 値に依存することなく、全て一つの直線上に整理できると考えられる。

以上の結果を総括すると、3 項修正型 Cooper-Eaton 圧縮式を提案し、粉碎加工を施すことで異なる粒度分布と見かけ密度を有する水素化チタン粉末の圧密化機構を解明すると共に、その妥当性を検証した。その結果、脆性な水素化チタン化合物を含むことで成形固化による圧縮過程において、粉末内部に発生する微量な亀裂に伴って空隙が形成し、それを充填するためのミクロな粒子再配列機構が作用することで、延性を有する純チタン粉末と同程度の緻密化（相対密度）が進行し、健全な成形体が得られることを確認した。

(5) 水素化処理を施したチタン切削屑からの再生素材の特性（平成 26 年度研究成果）

これまでの研究結果に基づき、純チタン切削屑および Ti-64 合金切削屑を出発原料とし、水素化熱処理＋機械粉碎加工＋成形固化＋脱水素化同時焼結＋熱間押出加工といった一連の加工工程を経て、チタン再生素材を試作した（詳細な条件は 3. 研究方法に記載）。なお、比較として、市販されている純チタン粉末と Ti-64 合金粉末を準備し、同一工程を経てチタン押出素材（バージン素材と記す）を作製した。

まず、純チタン切削屑を用いた際の水素化チタン (TiH_2) 再生素材とバージン素材の引張試験結果として、応力-ひずみ線図と、試験後の破断面の観察結果を図 40 に示す。

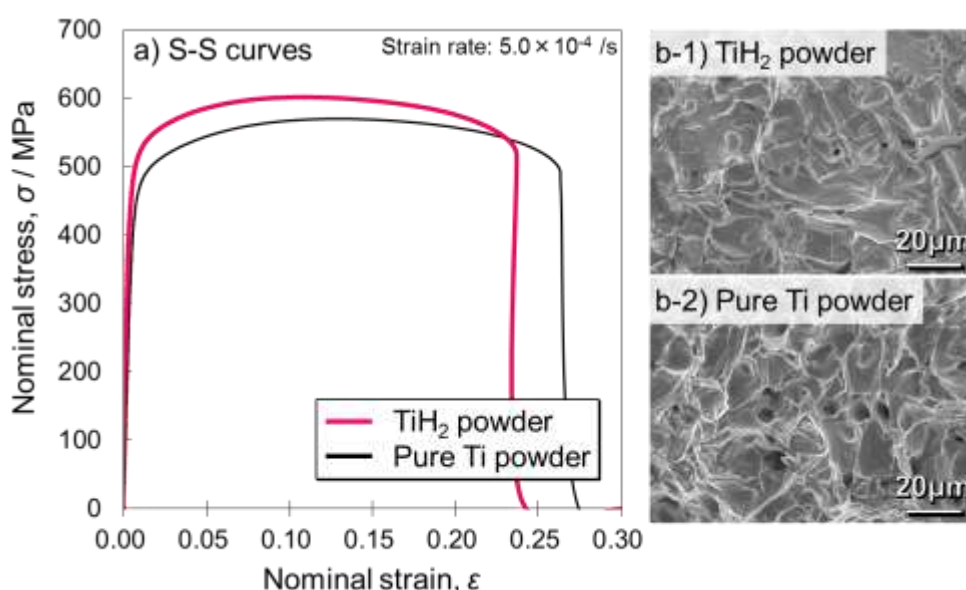


図 40. 水素化処理チタン切削屑粉末と純チタン粉末の焼結押出材の引張試験結果

再生チタン材の応力-ひずみ線図は、バージン材とほぼ同様の挙動を示し、粉末間結合強度の観点から、特に注目すべき破断伸び (elongation) も 25%前後とほぼ同等かつ十分な延性を示す値となった⁴⁵⁾。また、破断面観察においては、両者とも延性破壊を示すディンプル破面を呈しており⁴⁶⁾、上述の応力-ひずみ曲線の挙動と対応して、引張試験時の応力伝達に耐え得る十分な強度を有する粉末間結合を形成していることが明らかとなった。さらに、航空機用部材や自動車等の構造材料として利用する際の信頼性の観点から、再生チタン素材の疲労特性に関するデータ採取は必要不可欠である。そこで、本研究にて試作した純チタン切削屑からの再生素材 (ここでは焼結温度を 1073K、1173K、1273K の 3 水準とした) について、回転曲げ疲労試験による疲労強度を評価した。3 種類の試料と、比較材となる市販 JIS 2、4 種純チタン材 (TB340H、TF550) の応力-繰返し回数 ($S-N$) 曲線を図 41 に示す。

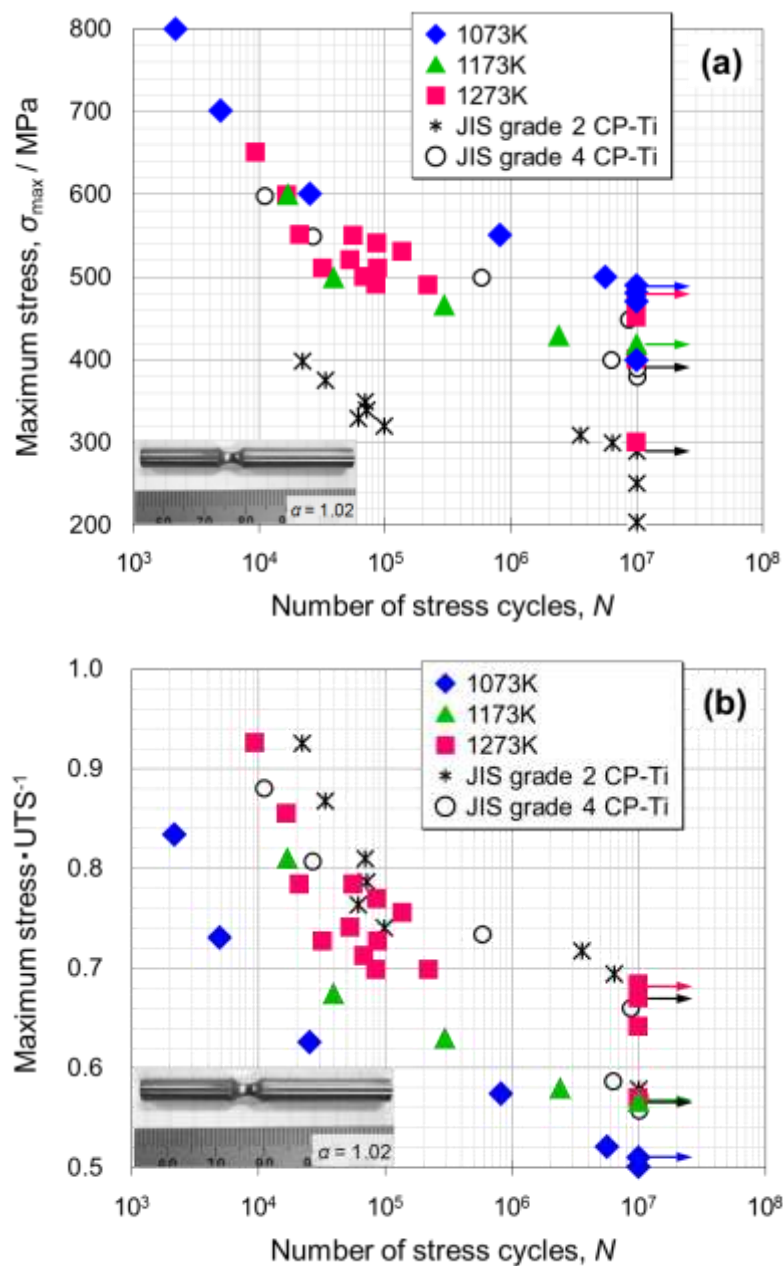


図 41. 水素化処理チタン切削屑粉砕粉と純チタン粉末の焼結押出材の疲労試験結果

各試料の疲労強度（fatigue strength at 10^7 cycles）は、1073K 押出材：490 MPa、1173K 押出材：420 MPa、1273K 押出材：480 MPa、JIS 2 種純チタン材：290 MPa、JIS 4 種純チタン材：390 MPa となった。また、本結果を統一的な視点から考察すべく、得られた生データを各試料の UTS で除して正規化したところ、同図 (b) に示すように、各試料の $S-N$ 曲線は概ね一致しており、疲労強度/UTS の値は、1073K 押出材：0.51、1173K 押出材：0.57、1273K 押出材：0.68、JIS 2 種純チタン材：0.67、JIS 4 種純チタン材：0.57 と同程度を示した。この値は 0.5~0.7 程度となることが既往研究^{47, 48)}にて報告されており、今回、作製した再生チタン材の全てにおいて得られた値もその範囲内に存在することが確認された。以上の結果から、本研究にて試作したチタン切削屑からの再生素材は、引張強度特性のみならず疲労特性においても市販の JIS 規格純チタン材と同等以上の特性を有することが実証された。なお、今回は熱処理温度を 1073K~1273K としたことで再生チタン素材中に残留する水素量が僅かに異なっていることを定量分析により確認した。また上記の疲労試験結果（ $S-N$ 曲線）からもわかるように、再生材において疲労限界（強度）の差は明瞭に確認されており、水素含有量の違いが再生素材の力学特性に影響を及ぼすことが伺える。よって、残留水素が押出加工後のチタン材の組織構造および強度・延性挙動に及ぼす影響に関しては、平成 27 年度の研究成果において詳細に述べる。

次に、Ti-64 切削屑から再生した押出チタン合金素材先端部の外観写真と、引張試験における応力-ひずみ線図を図 42 に示す。押出材において、表面や周辺部には粉末未結合部や亀裂・割れなどの材料欠陥は見られず、粉碎加工後に粒度分布を適正に整えることで十分に圧密化が進行し、相対密度 100% 近い再生素材が得られた。また、引張試験結果においても再生チタン合金とバージン材の両者を比較して、顕著な差異はなく、いずれも規格値 ASTM B348(5) を満足する引張強さ、耐力および破断伸びを有する。

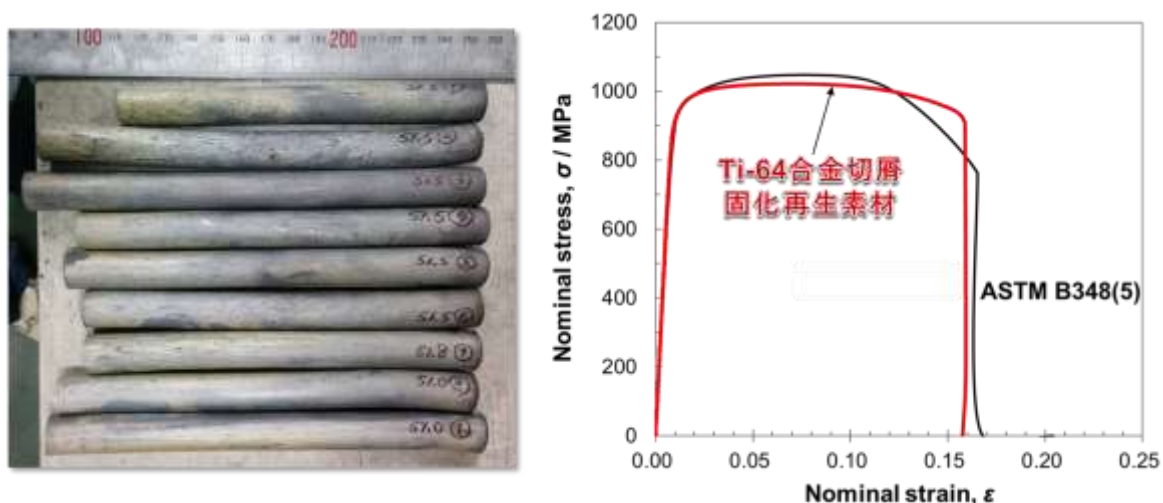


図 42. 水素化処理 Ti-64 合金切削屑粉碎粉末焼結押出材の外観写真と引張試験結果 (Ti-64 粉末押出材 (バージン材) との比較)

以上の力学特性に関する調査結果から、本研究で提案するチタン切削屑の再資源化プロセスにより再生したチタン素材は、いずれも高い相対密度と十分な粉末間結合強度を有しており、バージン材と同等の引張強度特性および疲労強度特性を有することが実証できた。

(6) スケールアップ化再生素材の力学特性評価（平成 27 年度研究成果）

前述の通り、民間企業での大型設備を借用し、プロトタイプ再生素材を作製して素材間（ロット間）および素材内部（ロット内）での機械的特性のバラツキを調査・解析し、再生材の信頼性評価を実施した。試作に使用した押出加工用矩形ダイスと押出板材の外観写真を図 43 に示す。



図 43. プロトタイプ再生チタン材の作製状況と素材の外観写真例

1 ロット当たり 5 本の押出素材を試作し、各素材から引張試験片を 50 本ずつ、機械加工によって採取して常温での引張試験に供じた（3 ロット×5 本×50 試験片＝合計 750 試験）。なお、ここでは水素化熱処理をロット管理し、Ti-64 合金切削屑に対して 3 回（ロット）の熱処理を施して粉末原料を作製した。他の工程はいずれも同一条件として試作を行った。再生素材の引張試験結果を図 44 に示す。引張強さに関して、平均値はいずれのロットにおいても目標値である 1000MPa 以上を達成しており、また下限値に関してもその値を満足した。また標準偏差 σ を算出したところ、各ロットにおいて 27.6MPa、23.3MPa、30.4MPa となり、平均値 -2σ の値は 1012.8MPa、1000.4MPa、1027.2MPa であることからロット毎の母集団全体で目標値を満足する確率は 96~98%であった⁴⁹⁾。実操業を考えた場合、更なる工程内バラツキの低減・管理が必要であり、なかでも残存する水素含有量の影響が考えられることから水素化熱処理と脱水素同時焼結における温度・保持時間の影響をより詳細に調査すると共に、量産設備の仕様に反映する必要があると考える。

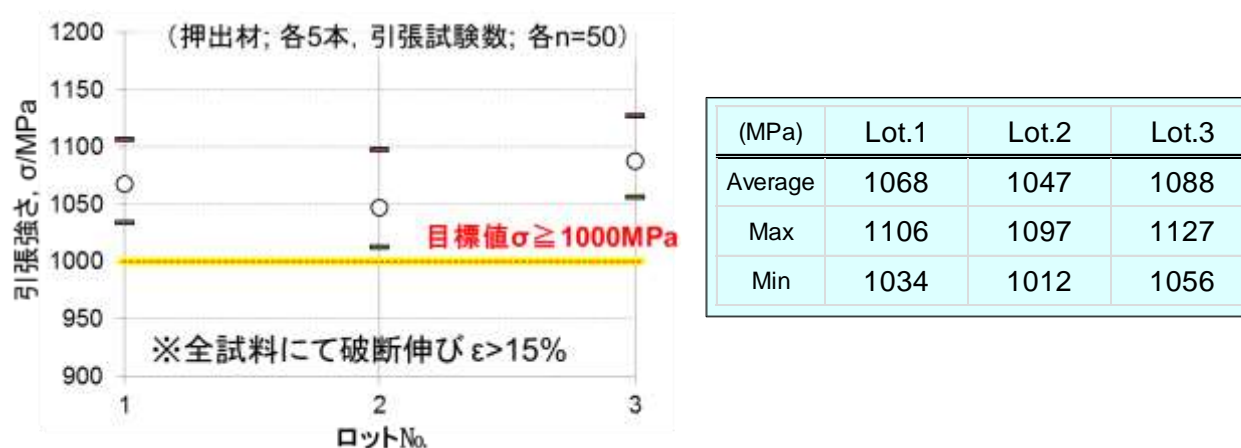


図 44. プロトタイプ再生素材のロット間およびロット内での引張強さのバラツキ評価結果

(7) 残留水素を活用したチタン素材の高次機能化（平成 27 年度研究成果）

2. 研究目的で述べたように、水素原子は金属中を容易に侵入・拡散し、脆化を引き起こすことから一般に水素は負の材料因子とされてきた。図 45 に示すように水素含有量の増加に伴って引張強さ（UTS）および破断伸びはいずれも直線的に減少する⁵⁰。

このような結果からもチタン素材中に水素が存在することで脆性な水素化チタン化合物相を形成し、これに起因した力学特性の低下が生じると考えられる。しかしながら、同図において水素含有量が 0.2wt% までの微量添加域に着目すると、伸び値は低下せずに引張強さは 100MPa 程度増大している。また、本研究結果においても前述した通り、低温での脱水素化同時焼結を行うことで残留水素量が増加すると、疲労強度が向上するといった結果を得ている。つまり、水素原子により金属材料の脆化を誘発することは既知の事実であるが、その含有量が極僅かの場合には、別の機構によって強度や延性が向上する可能性が考えられる。これは既往研究では取り扱うことのなかった仮説であり、また金属材料の合金設計における「水素が負の因子である」という既成概念を覆すものである。

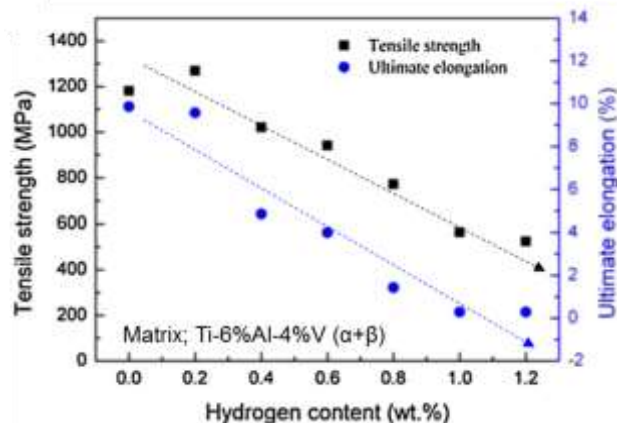


図 45. 汎用 Ti-64 合金における引張強さおよび破断伸びと水素含有量の相関性⁵⁰

そこで、本研究では、これまでの水素化熱処理と脱水素化熱処理を組み合わせることでチタン素材中の残留水素量を調整できるプロセスを確立してきたが、これを活用して上述したような微量水素含有チタン材の高強度・高延性を両立する、いわゆるチタン材の高次機能化に関する実験的および理論的検証を行い、新たな材料設計原理の確立を図る。

1) 微量水素含有によるチタン材における特異組織構造の形成機構

前出の Ti-H 系平衡状態図に示したように、水素は β 相安定化元素であることから熱間押出加工の温度条件によっては、 β 相 \rightarrow α 相への相変態過程を伴う塑性変形となるため、従前のチタン材料とは異なる組織構造の形成は予想される。そこで、まず、水素含有量を厳密に調整すべく、原料粉末には市販の水素化チタン粉末を使用し、これを焼結過程での熱処理温度を変更することで TiH_2 相の熱分解を促し、チタン焼結素材中に残留する水素量を調整した。まず、水素化チタン粉末を成形固化した後、アルゴンガス雰囲気中で 973K \sim 1323K の温度域で 1 時間の熱処理を行い、異なる水素量を有する純チタン焼結体を準備した。それらに対して 1273K にて熱間押出加工を施して緻密な棒状チタン素材を作製した。まず、光学顕微鏡による各押出加工材の組織観察結果を図 46 に示す。ここで試料名称に”H-”と記載したものは水素化チタン粉末を出発原料とした素材であり、”P-”は純チタン粉末(水素を含まない)を用いた素材であることを意味する。また、各試料における水素含有量の測定結果も併せて記載した。水素含有量の減少に伴いチタン素材の組織は、(a)と(b)：粗大な針状粒組織 \rightarrow (c)と(d)：微細な針状粒組織 \rightarrow (e)と(f)：微細な等軸粒組織 \rightarrow (g)と(h)：粗大な等軸粒組織へと変化した。これは、各試料の押出加工温度 (1073 K) における β 相安定化能が、水素含有量に応じて変化したことに起因している。水素含有量の高い試料(a) \sim (c)に観察された針状粒組織は β 相単相域から β \rightarrow α 相変態を経ることで形成され、さらに水素含有量が高い程、 α 相単相となるまでの時

間が長くその間に針状粒が成長することから、より高い水素含有量の試料(a)と(b)において粗大な針状粒組織が形成されたものと理解できる。次に、後にも述べるが、 $\alpha+\beta$ 共存域からの押出加工を経た試料(e)と(f)においては、押出加工時に共存する 2 つの相がそれぞれ互いの粒成長を抑制し合うことで微細な結晶粒組織が形成されたものと推察される。最後に、水素含有量が低く α 相単相域からの押出加工を経た試料(g)と(h)においては、 TiH_2 粉末圧粉体の脱水素化同時焼結処理時に粗大化した組織を引き継ぐことで、押出加工材においても粗大な等軸粒組織が形成されたと考えられる。

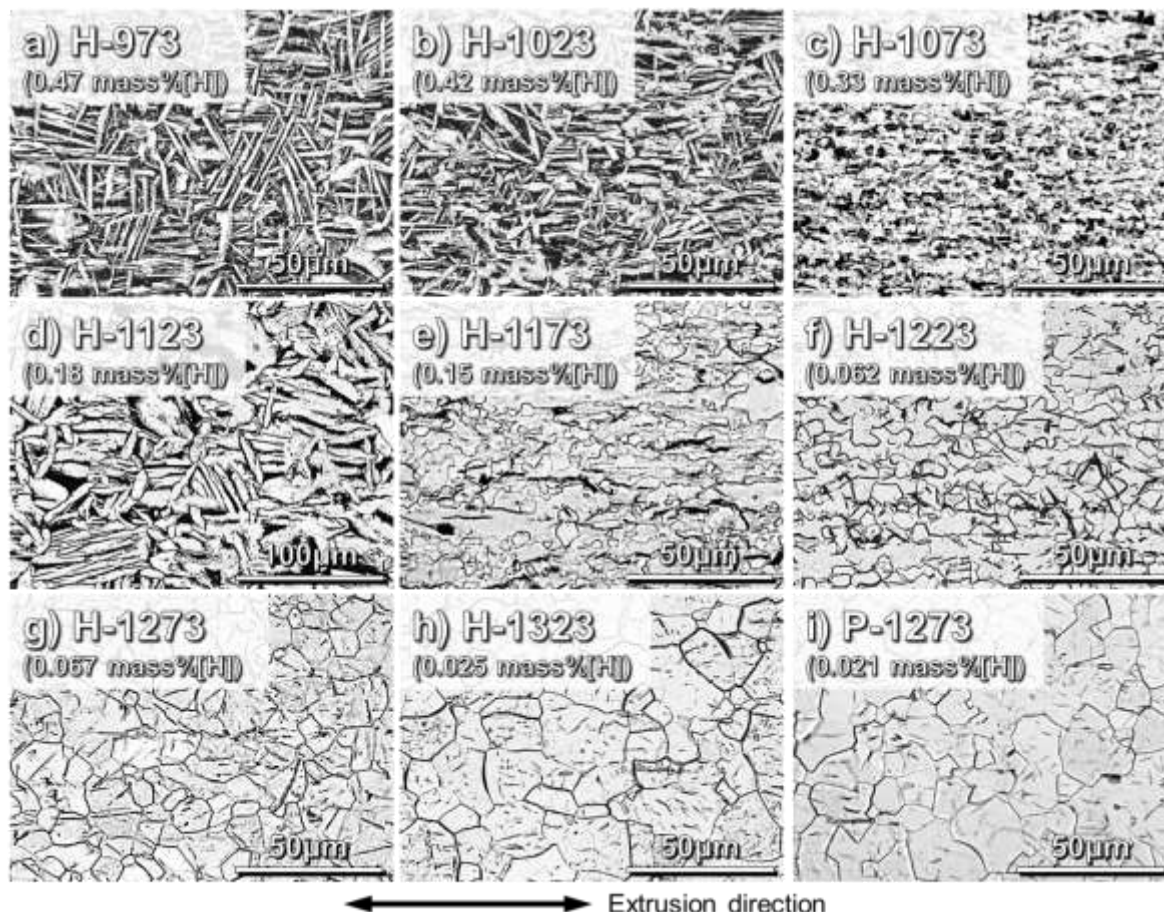


図 46. 異なる水素量を有するチタン粉末焼結押出材の組織観察結果（純チタン粉末材(i)との比較）

もう一つの特徴的な変化として、水素含有量の減少とともに光学組織中に見られる黒色化合物の量が減少し、H-1273(g)および H-1323(h)押出材においては、比較用の純チタン粉末押出加工材（同図(i)の P-1273 試料）とほぼ同量の針状黒色化合物が観察された。このような光学組織変化をさらに詳細に捉えるべく、以下では代表的な H-1073/1173/1273 押出材を対象に考察を行う。まず、H-1273 押出材(g)と P-1273 押出材(i)を比較すると、いずれも微量の黒色針状化合物を含んだ、結晶粒径 7 μm 程度の等軸粒組織を呈しており、両者の間に光学組織上の顕著な差異は認められなかった。これは、前述した水素含有量の観点からも妥当な結果であり、 TiH_2 粉末を直接原料とした場合であっても、圧粉、脱水素化同時焼結処理に加えて熱間押出加工を施すことで、一般的な純チタン粉末押出加工材（P-1273）と同等の光学組織が得られることが明らかとなった。他方、H-1073(c)および H-1173(e)押出材に注目すると、脱水素化同時焼結処理温度の低下、

すなわち試料中の水素濃度の上昇に伴って結晶粒径が著しく減少しており、H-1273 押出材と比較すると 56～75%の結晶粒微細化を生じた結果、両者とも 2～3 μm 程度の結晶粒から成る微細組織を呈した（ここで、H-1173 および H-1073 押出材に関しては、光学顕微鏡写真による結晶粒径の測定が困難であったため、SEM-EBSD/OIM 解析によって結晶粒径を算出した）。また、組織中に見られた黒色化合物の量も増大し、H-1073 押出材においてはそれが均一かつ微細に分散した二相組織を呈した。

そこで、この黒色化合物を同定すべく、X 線回折による相構造解析を実施した。水素化チタン粉末および H-973～1323/P-1273 押出材に対する広範囲スキャンプロファイルを図 47(a)に、H-1073/1173/1273/P-1273 押出材に対するナローズキャン結果を図 47(b)にそれぞれ示す。

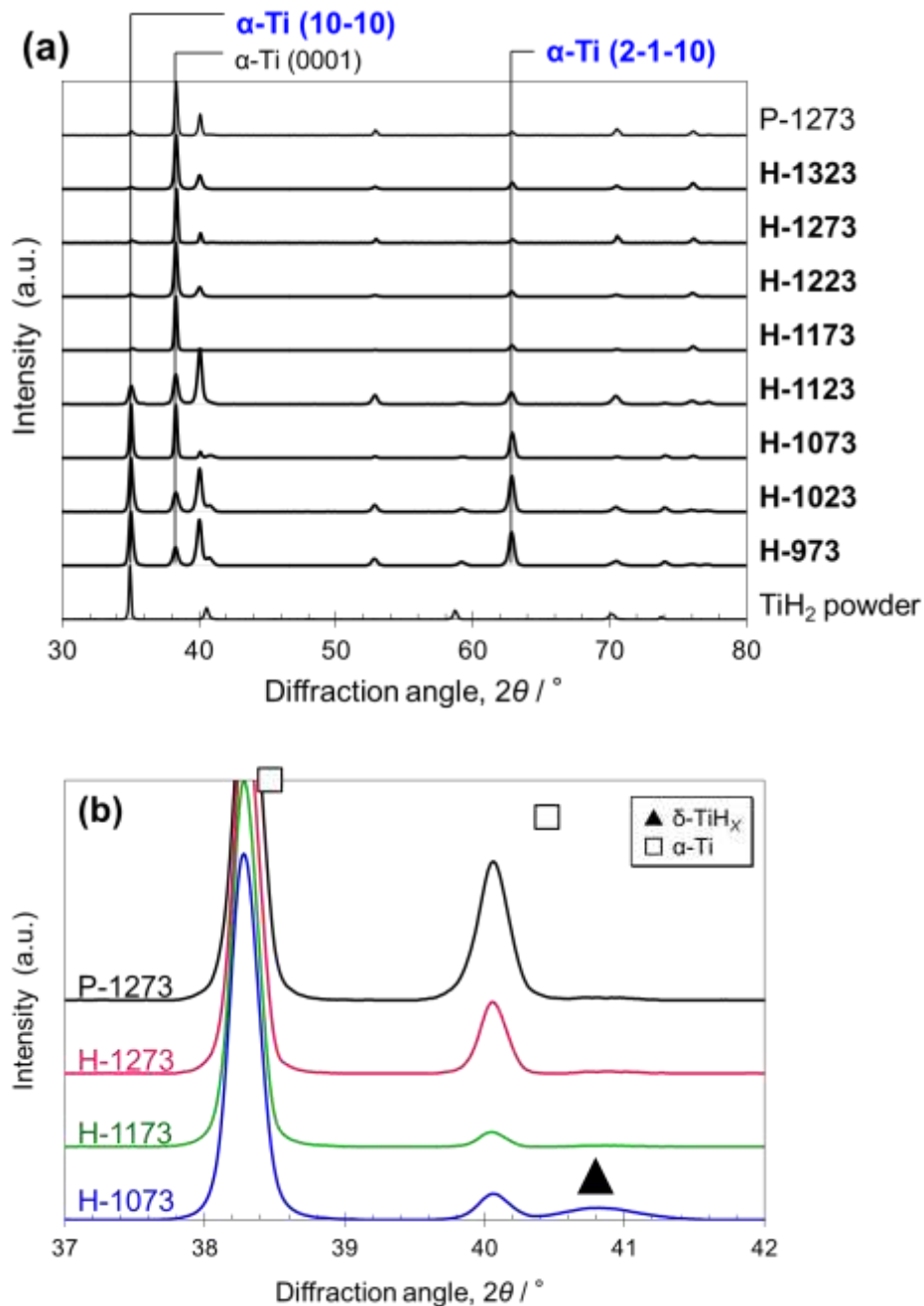


図 47. 異なる水素量を有するチタン粉末焼結押出材の XRD による構造解析結果

同図(a)において、H-973～1073 押出材では、比較的大きな回折強度を示す特徴的なピークが 35°付近と 63°付近に確認された。これらのピークは、 α チタンの柱面 $\{10\bar{1}0\}$ と $\{2\bar{1}10\}$ 面をそれぞれ示しており、強い底面 $\{0001\}$ 配向を有する P-1273 押出材と比較すると、H-973～1073 押出材は一般的な純チタン押出加工材とは異なる集合組織を有することが示唆された。また、詳細は後述するが、これらの試料には 41°付近にチタン水素化物 ($\delta\text{-TiH}_x$) を示すピークも検出されている。ここで、柱面 $\{10\bar{1}0\}$ と底面 $\{0001\}$ を示すピークの回折強度比に着目すると、H-973～1073 押出材においては柱面 $\{10\bar{1}0\}$ を示すピークが最大強度となっているが、その大小関係は H-1123 押出材で逆転しており、H-1173～1323 押出材では底面 $\{0001\}$ を示すピークが最大強度となって P-1273 押出材とほぼ等しい回折パターンが観察された。すなわち、H-1173～1323 押出材は、一般的な純チタン押出加工材と同じ強く底面 $\{0001\}$ 配向した集合組織を有すると考えられる。次に同図(b)において、H-1073 押出材の回折パターンに注目すると、この試料にのみ 41°付近のピーク (▲) が存在することから、先の黒色化合物は水素含有量の増加によって析出したチタン水素化物 $\delta\text{-TiH}_x$ であると判断できる。なお、観察面に占める化合物の面積率が小さかったことから、明瞭なピークとしては確認できなかったものの、組織観察結果における水素含有量と化合物量の相関および状態図との対応から、他の 3 試料の組織中に見られた (針状) 黒色化合物も同様のチタン水素化物 $\delta\text{-TiH}_x$ であると考えられる⁵¹⁾。他方、P-1273 押出材を基準として、H 系押出材の各回折パターンを比較すると、水素含有量の減少とともに 40°付近の α チタン (□) を示すピーク強度の増大が確認でき、X 線回折を用いて評価した組織構造の観点からも、前述の光学組織と良く対応した結果が得られた。

最後に、押出加工材の集合組織に及ぼす水素の影響を解析すべく、各押出加工材に対して行った SEM-EBSD/OIM 観察の結果を図 48 に示す (IPF マップ (赤: 底面 $\{0001\}$ 、青: 柱面 $\{10\bar{1}0\}$ 、緑: $\{2\bar{1}10\}$ 面): 1、逆極点図 (赤: 高← (強度) →低: 青): 2 を示す)。H-1273 押出材(c)と P-1273 押出材(d)を比較すると、IPF マップにおいて、水素含有量に起因したチタン水素化物 $\delta\text{-TiH}_x$ (図中の黒色領域) の析出量の違いが認められるものの、赤色、すなわち観察面における底面 $\{0001\}$ 配向を主とした集合組織は共通であり、逆極点図から両試料は L 方向観察面における底面 $\{0001\}$ 配向および T 方向観察面での柱面 $\{10\bar{1}0\}$ 配向を特徴とした $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 集合組織を有していることがわかる⁵²⁾。この結果は、両試料の集合組織 (結晶配向性) が本質的に等しいことを意味しており、脱水素化同時焼結処理によって水素含有量を 0.067 mass% (H-1273 押出材) 程度に減ずることで、光学組織および組織構造に加えて集合組織においても、一般的な純チタン粉末押出加工材 (P-1273 押出材) と同等の純チタン材を作製できることが明らかとなった。他方、水素含有量の影響が予想される H-1073(a)および H-1173(b)押出材に注目すると、まず、H-1173 押出材において、逆極点図は H-1273 押出材とほぼ同傾向を示したが、IPF マップからはチタン結晶粒の著しい微細化とともに、押出方向と平行に繊維状に配列した、圧延板の B(basal、底面 $\{0001\}$ 配向: 赤色)/T(transverse、 $\{2\bar{1}10\}$ 面配向: 緑色)-texture に相当する強い配向組織の形成が認められた。次に、最も多量の水素を含有した H-1073 押出材においては、上記の 3 試料と全く異なる傾向が観察された。具体的に、IPF マップから

は $\{2\bar{1}10\}$ 面配向（緑色）および柱面 $\{10\bar{1}0\}$ 配向（青色）を主とした微細な針状粒組織、逆極点図からは T 方向観察面での底面 $\{0001\}$ 配向を有する $\langle 0001 \rangle$ 集合組織の形成がそれぞれ確認された。

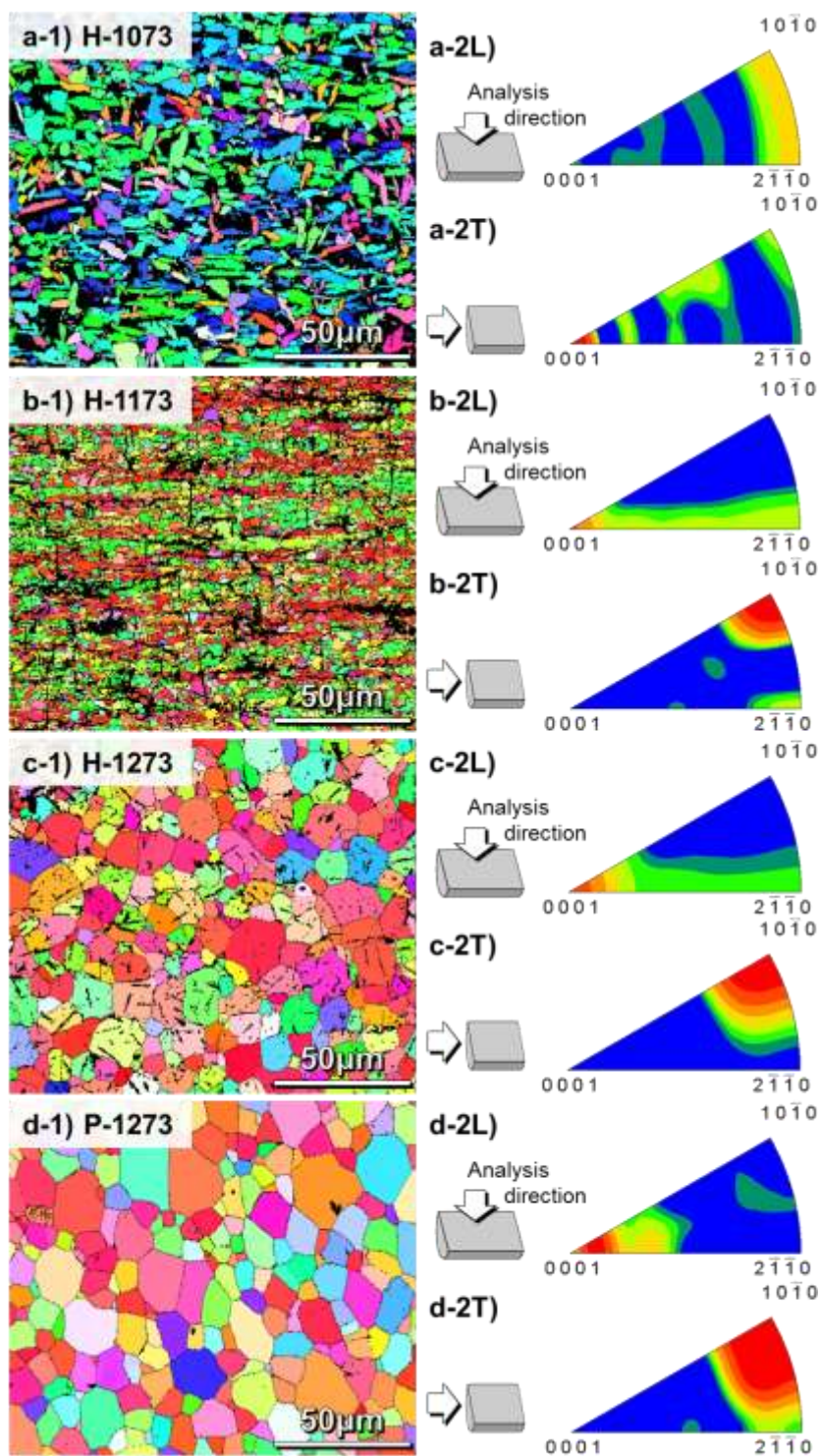


図 48. 1073~1273K にて脱水素化熱処理を施した微量水素含有チタン粉末焼結押出材の集合組織観察結果

2) 熱間押出加工による特異集合組織の形成機構

水素はチタンに対して β 相安定化元素であり、これを含有した試料においては α/β 同素変態温度（通常は1158 K）が低下することから、昇温に際しては比較的早い段階で相変態が生じ β 相が生成する^{50, 51}）。そこで、チタンにおける β 単相域からの押出加工による集合組織形成過程を模式的に図49に示す。

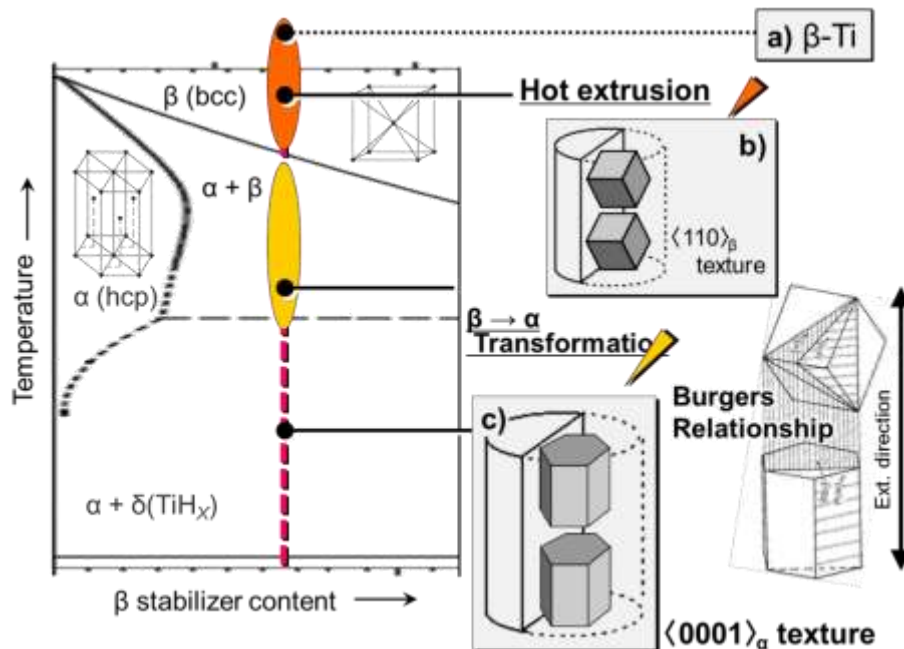


図 49. β 安定化元素を含む純チタン材の加工過程での相変態挙動と結晶方位変化に関する模式図

まず、体心立方 (body-centered cubic、bcc) 構造を有するチタンの β 相 (同図(a)) に押出加工を施した場合、塑性変形過程での結晶回転に起因して $\langle 110 \rangle_{\beta}$ 集合組織 (同図(b)) が形成される^{53, 54}）。その後、試料の冷却に伴って α 相を生成するが、ここでチタンの相変態 ($\beta \rightarrow \alpha$) による結晶構造変化は Burgers の格子方位関係 ($\{110\}_{\beta} // \{0001\}$ 、 $\langle 111 \rangle_{\beta} // \langle \bar{1}1\bar{2}0 \rangle$) に従うことが知られており^{30, 55, 56}、この結晶方位に関する幾何学的拘束の結果、得られた押出加工材には $\langle 0001 \rangle_{\alpha}$ 集合組織 (同図(c)) が形成されると推論できる。以上の考察は、 β 相安定化因子の違いに依らず、bcc 構造を有する β 相からの押出加工を安定して行うことで、同様の特異集合組織が形成されることを示唆している。なお、使用した JIS 4 種純チタン材の化学組成分析結果は表 1 に示す通りであり、 β 相の生成量による集合組織変化を調査する際には、添加量を変化させられない鉄に替わり押出加工温度を $T_{\text{ext}} = 973 \sim 1173 \text{ K}$ の範囲で変化させることで押出加工時の相構成を制御した。

表 1. JIS 4 種 純チタン粉末の化学組成分析結果

[mass%]	H	O	N	Fe	C	Ti
JIS grade 4 CP-Ti	<0.001 (0.013)	0.36 (0.40)	<0.01 (0.05)	0.20 (0.50)	<0.01 (0.08)	Bal.

各温度で熱間押出加工を施した JIS 4 種純チタン（JIS 4 - 973/1073/1173 押出加工材）の SEM-EBSD/OIM による集合組織解析結果を図 50 に示す（IPF マップ（赤：底面 $\{0001\}$ 、青：柱面 $\{10\bar{1}0\}$ 、緑： $\{2\bar{1}10\}$ 面）：1、逆極点図（赤：高←（強度）→低：青）：2）。

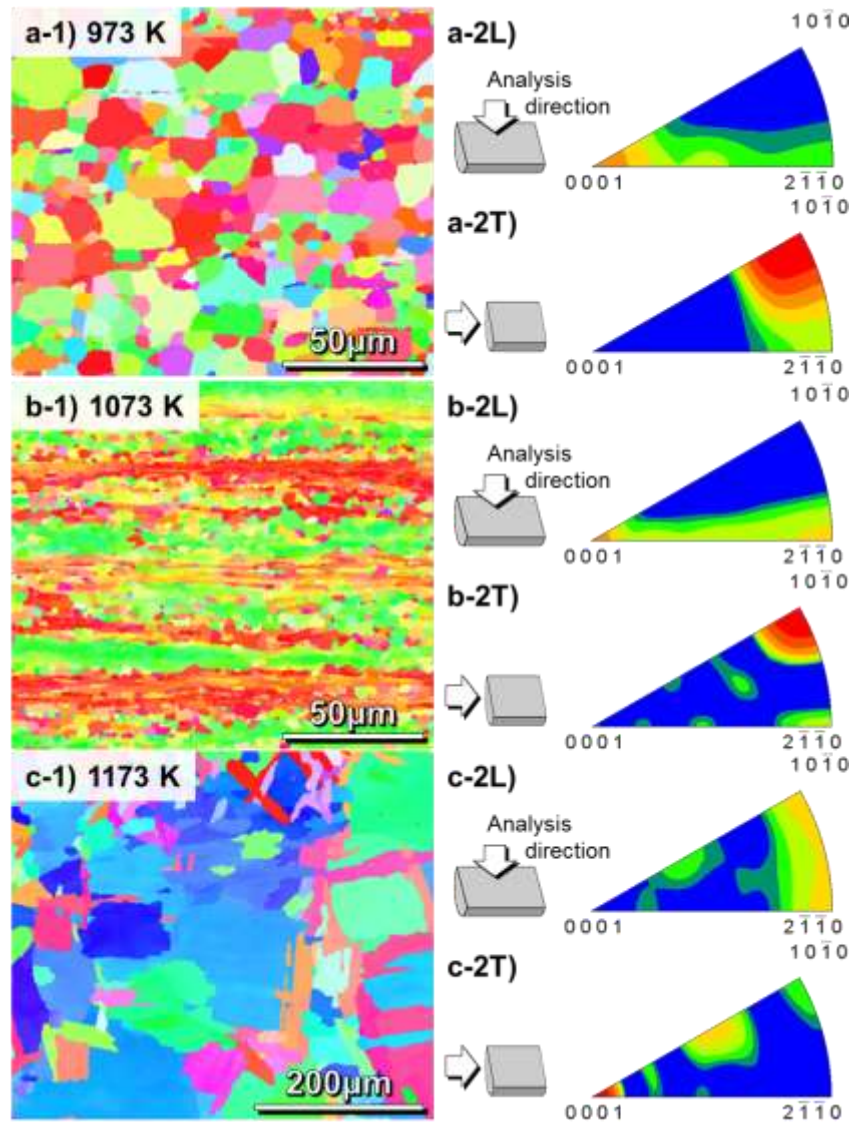


図 50. 973~1173K の異なる温度域で熱間押出加工を施した水素含有チタン材の集合組織観察結果

高い押出加工温度： $T_{\text{ext}} = 1173 \text{ K}$ によって β 単相域からの押出加工を実現した JIS 4-1173 押出加工材(c)について、前出の H-1073 押出材と比較すると、押出加工温度が高いことから結晶粒の粗大化が認められるものの、IPF マップの $\{2\bar{1}10\}$ 面配向（緑色）と柱面 $\{10\bar{1}0\}$ 配向（青色）を主とした結晶配向組織、および逆極点図の T 方向観察面における底面 $\{0001\}$ 配向を特徴とした $\langle 0001 \rangle$ 集合組織は、H-1073 押出材における解析結果と同傾向を示した。また、JIS 4-1073 押出加工材(b)に注目すると、IPF マップおよび逆極点図に

において、前項の H-1173 押出材と同様の特徴を有する微細粒・B/T-texture の形成が確認された。他方、押出加工温度が最も低く、ほぼ α 単相域からの押出加工となった JIS 4-973 押出加工材(a)においては、前項の H-1273 押出材や P-1273 押出材 ((c)、(d)) と同様の $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 集合組織の形成が認められた。これらの結果は、前述の β 単相域からの押出加工による特異な集合組織形成メカニズムの妥当性を実証すると同時に、押出加工時における β 相の安定化度合い、すなわちその生成量によって種々の異なる集合組織が形成されたことを示している。実際に、前項の H-1073~1273 押出材における β 相の安定化度合いに関して、下図の Ti-H 系状態図 (図 51) から評価すると、押出加工時の相構成はそれぞれ、H-1073 押出材： β 単相、H-1173 押出材： $\alpha+\beta$ 共存、H-1273 押出材： α 単相であり、上述の JIS 4 種純チタン材による検証結果と良く一致していることがわかる。

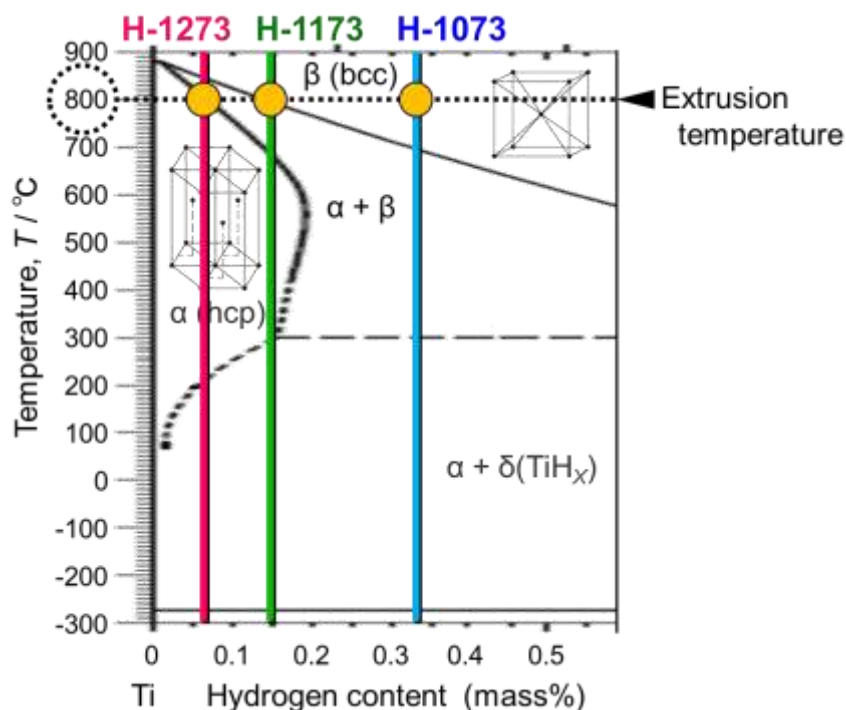


図 51. 異なる水素量を有するチタン材の冷却過程における相変態挙動に関する模式図

以上の理論を具体的に前項の特異集合組織に適用すれば、H-1073 押出材においては、 β 単相域からの押出加工+相変態時の Burgers の格子方位関係に基づく結晶方位の幾何学的拘束によって $\langle 0001 \rangle$ 集合組織が形成され、さらに、母相の α チタンと析出したチタン水素化物相 $\delta\text{-TiH}_x$ とが二相組織化することで、微細な結晶粒を形成したものと理解できる。また、 $\alpha+\beta$ 共存域からの押出加工が施された H-1173 押出材において、組織中の T-texture ($\{2\bar{1}10\}$ 面配向：緑色) 領域および B-texture (底面 $\{0001\}$ 配向：赤色) 領域は、押出加工時の β 相および α 相にそれぞれ対応しており、それら結晶構造の異なる 2 つの領域が同時に押出されて押出方向と平行に繊維状に配列し、互いの結晶粒成長を抑制し合うことで、極めて微細な結晶粒を有する B/T-texture が形成されたと結論付けられる¹⁵⁾。

3) 微量水素含有チタン押出材の力学特性

次に、前述した微量の水素含有による組織構造変化がチタン押出材の機械的性質に及ぼす影響を定量的に解析すべく、ヤング率測定と常温引張試験による各種力学特性を評価する。

まず、自由共振式弾性率測定装置による H-1073～1273 押出材のヤング率測定結果を図 52 に示す。H-1173 および H-1273 押出材においては、両者とも逆極点図の L 方向観察面における底面 {0001} 配向および T 方向観察面における柱面 {1010} 配向を特徴とした $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 集合組織を呈したことから、ヤング率は基本的に等しく 106～107 GPa を示し、一般に報告されている規格純チタン (JIS 1、3 種) のヤング率 105～107 GPa と良く一致した^{30, 58)}。一方、これらと比較すると、H-1073 押出材は明らかな高弾性特性を示し、ヤング率は 122 GPa となった。ここで、チタン等の六方晶格子においては、その結晶配列の異方性に起因してヤング率が変化し、具体的には、応力負荷方向と六方晶格子 c 軸との角度差が小さい程、高いヤング率を示すことが知られている^{55, 56)}。したがって、本試料においても、六方晶格子の c 軸が押出 (引張) 方向と平行に配列した $\langle 0001 \rangle$ 集合組織を形成することで、この原子配列異方性が顕著に発現した結果、引張方向のヤング率が向上したものと理解できる。

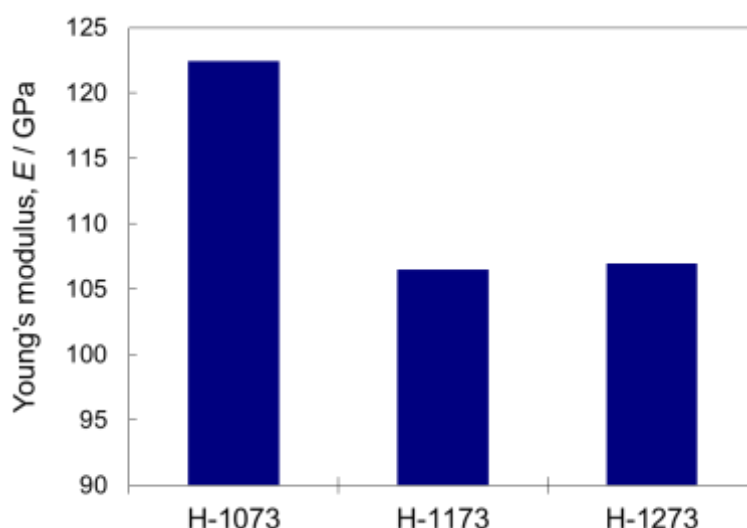


図 52. 異なる水素量を有するチタン粉末焼結押出材のヤング率の測定結果

次に、各押出材の引張強度特性と焼結温度の関係を図 53(a)に、引張試験から得られた H-1073/1173/1273 押出材の応力-ひずみ曲線を同図(b)にそれぞれ示す。まず、破断伸びに関しては、最大の水素含有量すなわち材料中に最も多くのチタン水素化物 ($\delta\text{-TiH}_x$) 相を含む H-973 押出材を除き、全ての試料で約 25%以上という構造材料として十分な延性が確認された。これは、純チタン粉末を原料として作製した一般的な純チタン粉末押出加工材と同等の性能である。次に、0.2%耐力 (0.2%YS) と最大引張強さ (UTS) に注目すると、焼結温度 1073 K 以下と 1123 K 以上で特性が大きく変化しており、具体的には前者の UTS は後者に比べ約 200 MPa 高くなっている。この変化の傾向は、組織構造の観点からは前出の X 線回折結果と、また力学的には上述のヤング率測定結果と対応していると考えられる。そこで、この力学挙動変化の要因をより詳細に明らかにすべく、以下では H-1073/1173/1273 押出材を対象に考察を行う。

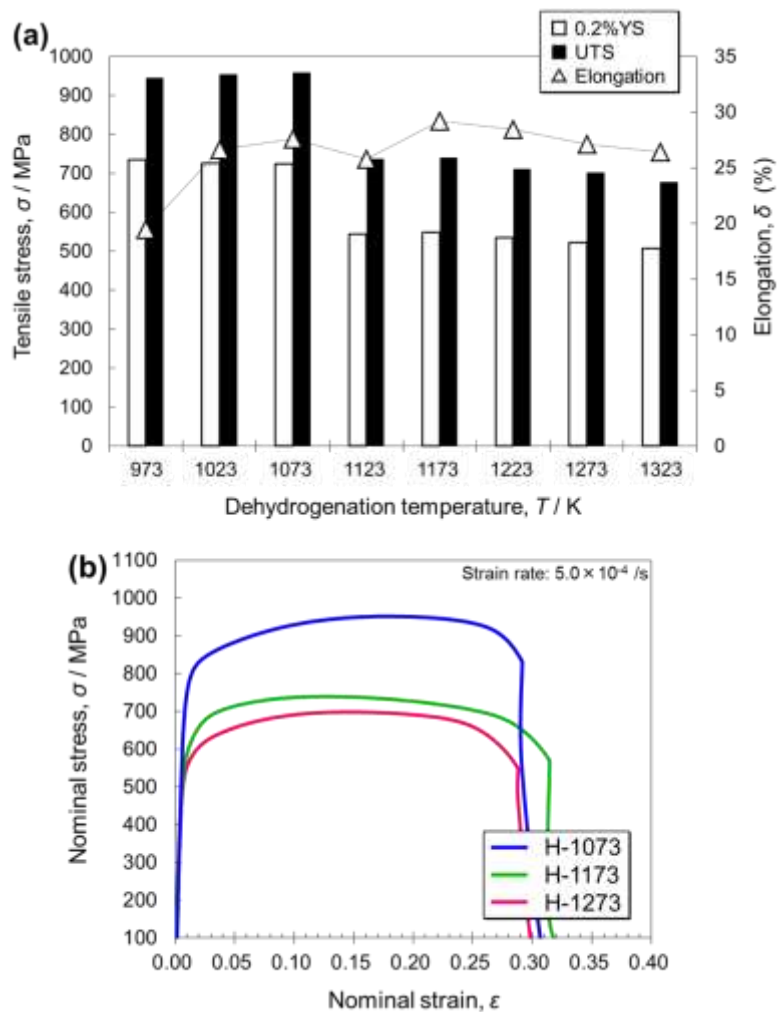


図 53. 脱水素化熱処理温度の違いによるチタン粉末焼結押出材の引張強さと破断伸びの測定結果

図(b)中の H-1273 押出材に注目すると、その特性値は 0.2%耐力 (0.2%YS) : 523 MPa、最大引張強さ (UTS) : 702 MPa、破断伸び : 27.1% となり、JIS 4 種純チタン材の強度要求 (0.2%YS : ≥ 485 MPa、UTS : 550~750 MPa、破断伸び : $\geq 15\%$) を満足することが確認された。また、H-1173 押出材は、0.2%YS : 549 MPa、UTS : 740 MPa、破断伸び : 29.2% なる特性を示し、先の H-1273 押出材と比較すると強度増加が認められた。ここで、高強度化の主要因としては、①酸素による固溶強化^{9,59)}、②結晶粒微細化^{60,61)}、③集合組織強化 (高ヤング率化)¹⁹⁻²¹⁾ の 3 つが挙げられるが、前述の通り、両者のヤング率はほぼ等しく、またその酸素含有量も同じ (0.32 mass%) であることから、上述の強度増加は、光学組織および SEM-EBSD/OIM 観察においても指摘された結晶粒微細化 (②) によるものであると結論付けられる。加えて、強化機構が結晶粒微細化であったことから、高強度化を達成しつつも、H-1273 押出材と同等以上の高い延性を維持することに成功した。最後に、H-1073 押出材に注目すると、応力-ひずみ曲線から著しい高強度化が確認でき、純チタンでありながら、0.2%YS : 725 MPa、UTS : 959 MPa、破断伸び : 27.6% といった優れた引張強度特性を示した。これには、結晶粒微細化 (②) に加えて、前述のヤング率測定結果から強い集合組織形成 (③) の大きな寄与が考えられる。さらに、本試料においては著しい強度増加にも関わらず、延性の低下が見られないこ

とから、高強度・高延性・高弾性純チタン材における材料設計原理の一つであるチタン水素化物 (δ -TiH_x) 相を利用した変形双晶の抑制機構が発現し、それが有効に機能していると期待できる。

4) 微量水素含有チタン押出材における高強度・高延性発現機構と水素化合物の変形挙動の解明

上記3)項では、集合組織強化(〈0001〉集合組織の形成による高ヤング率化)による高強度化に加えて、チタン水素化物(δ -TiH_x)相を利用した変形双晶の抑制機構による〈0001〉集合組織の高延性化が寄与している可能性が示唆された。そこで、高強度化と高延性化のそれぞれに対して、上記の寄与因子に基づく詳細な定量解析を行うことで、H-1073 押出材における高強度・高延性化機構を解明する。具体的に、まず、高強度化(強化機構)に関しては、他の高強度化要因である酸素固溶強化および結晶粒微細化の影響を除去した上で、ヤング率の増大と強度(0.2%YS)増加との関係を調査し、その寄与率を明らかにする。次に、高延性化に関しては、押出加工材の破断伸びに及ぼす水素化合物の析出量、すなわち水素含有量の影響を定量評価し、各試料の破断内部組織解析と併せて、水素化合物相を利用した変形双晶の粗大化抑制機構、および水素化合物そのものの変形挙動についても引張応力を負荷しながらのその場直接観察手法を用いて定量的に検証する。

前述の通り、本研究における高強度化の主要因としては、①酸素による固溶強化、②結晶粒微細化、③集合組織強化(高ヤング率化)の3つが挙げられる。そこで、H-1073 押出材における集合組織強化(③)に着目した強化機構の定量解析に先立ち、他の高強度化要因である酸素固溶強化(①)および結晶粒微細化(②)の影響を除去することを考える。まず、酸素固溶強化について、H-1273 押出材(酸素含有量:0.32 mass%)を基準とすると、H-1073 押出材の酸素含有量は0.34 mass%と微増した。これによる0.2%YS増加量($\Delta\sigma_{0.2}(O)$)を、Labusch limitに基づく固溶強化理論⁶²⁾を用いて算出し、 $\Delta\sigma_{0.2}(O) = 15$ MPaを得た。なお、H-1173 押出材の酸素含有量は0.32 mass%であり、基準のH-1273 押出材に等しいことから、 $\Delta\sigma_{0.2}(O) = 0$ MPaとなる。次に、結晶粒微細化について、先と同様H-1273 押出材を基準とすると、H-1173 押出材における結晶粒微細化の寄与($\Delta\sigma_{0.2}(G)$)は、前項での考察より $\Delta\sigma_{0.2}(G) = 26$ MPaと算出できる。ここで、H-1173 押出材とH-1073 押出材の結晶粒径が、ともに2~3 μm 程度と概ね同じであることから、本研究では、H-1073 押出材の $\Delta\sigma_{0.2}(G)$ を、H-1173 押出材と同じ26 MPaと見積もることとした。以上の数値と0.2%YSの差を考えると、H-1073 押出材における集合組織強化の寄与($\Delta\sigma_{0.2}(T)$)は、 $\Delta\sigma_{0.2}(T) = 161$ MPaと計算できる。この結果について高ヤング率化の観点から考察すべく、H-1073 押出材とH-1173 押出材の中間的位置付けの試料として、113 GPaのヤング率を有するH-1073-873 押出材(TiH₂粉末ベース1073 K焼結873 K押出加工材)を作製し、組織および力学特性を調査した。H-1073-873 押出材は、H-1073 押出材と同等の水素を含有するものの、押出加工温度を低く設定したことから、H-1073 押出材と比較すると β 相の安定化度合いが低く、結果的にヤング率もやや小さな値を示した。また、結晶粒径は約2 μm でH-1073 およびH-1173 押出材とほぼ同じ、酸素含有量は0.34 mass%でH-1073 押出材と等しく、引張強度特性は0.2%YS:619 MPa、UTS:847 MPa、破断伸び:29.9%となった。ここで、本材に対しても先の減算処理を適用し、集合組織強化の寄与を計算したところ、 $\Delta\sigma_{0.2}(T) = 55$ MPaを得た。これらの結果からH-1073-873 押出材、H-1073 およびH-1173 押出材における集合組織強化由来の強化量($\Delta\sigma_{0.2}(T)$)と各試料のヤング率の関係を図54に整理した。両者の間には線形性が認められ、強い集合組織形成による強化量はヤング率の増加と強い正の相関を示した。このようにチタンの強度とヤング率が正の線形相関を示すことは、既往研究でも報告されており⁶³⁾、本研究のH-1073 押出材においても〈0001〉集合組織の形成による高ヤング率化によって、強度増加が生じていることが実証された。

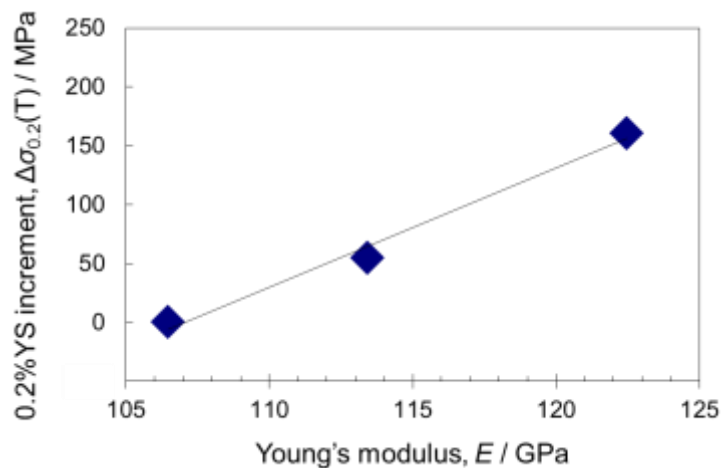


図 54. 微量水素含有チタン粉末焼結押出材におけるヤング率と 0.2%耐力値の相関

以上の解析を通じて得られた 0.2%YS に対する各強化機構の寄与を定量的に分離した結果を図 55 に示す。H-1073 押出材においては、全強化量の約 80%が集合組織強化（高ヤング率化）によるものであることが明らかとなった。

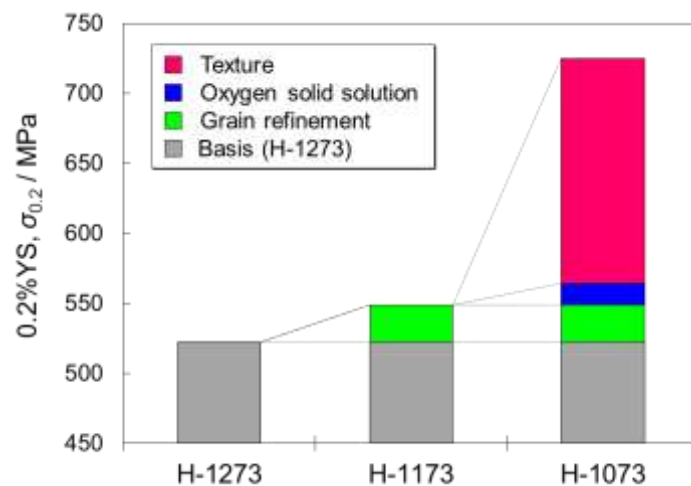


図 55. 異なる水素量を有するチタン粉末焼結押出材の強化因子に関する定量的な寄与度評価結果

次に、H-1073 押出材における〈0001〉集合組織の高延性化について考察する。通常、引張方向と平行に〈0001〉集合組織を有する試料では、変形（引張）双晶が容易に生じるため、従来の〈1010〉集合組織を有する試料と比較すると、破断伸びが半分程度にまで減少するとともに、降伏後には大きな加工硬化を示す。これは、粒内で生じる引張双晶によって六方晶底面が約 86° も傾き、その双晶内部で底面すべりが生じながらも母相との界面に転位が高密度に堆積することに起因している。しかしながら同時に、その界面から発生する亀裂が大きな延性低下をもたらしていることも知られている²²⁾。一方、本研究で作製した H-1073 押出材は、〈0001〉集合組織を有し集合組織強化を発現することで著しい高強度化を実現しながらも、その破断伸びは一般的な〈1010〉集合組織を有する他の純チタン押出加工材（H-1273 および H-1173 押出材）

とほぼ同等の 27.6%を示しており、上述の内容とは全く異なる傾向を呈した。この〈0001〉集合組織の高延性化には、本節の冒頭で述べた通り、水素化物相による変形双晶の局所的発生と粗大化の抑制機構が寄与している可能性が大きく、これを明らかにすることは、本研究にて提案した材料設計原理の有用性を実証するものと期待できる。そこで、押出加工材の破断伸びに及ぼす水素含有量（水素化物の析出量）の影響に関する定量的評価に加えて、各試料の破断内部組織調査から、水素化物相と変形双晶の相互作用をその場直接観察することで、水素化物相による変形双晶抑制機構の発現とその効果、および水素化物そのものの変形挙動についても検証する。

〈0001〉集合組織を有する試料の破断伸びに及ぼす水素含有量の影響を評価するため、H-1073 押出材(a)に種々の保持時間で脱水素化熱処理（温度：1173 K、雰囲気：真空（10 Pa 以下）、保持時間：1.8～10.8 ks）を施した。各試料（H-1073-DHX 押出材：X = 1.8(b)、3.6(c)、7.2(d)、10.8(e) ks）の光学顕微鏡による組織観察結果および水素含有量の定量分析結果を図 56 に、また、最長保持時間で処理を施した H-1073-DH10.8 押出材の SEM-EBSD/OIM による集合組織解析結果を同図(e-2)に示す。水素含有量は脱水素化熱処理時間の増加とともに顕著に減少しており、最終的に 10.8 ks の処理によって、0.0039 mass%まで水素含有量を低減した試料が得られた。これに伴って、光学組織中に観察される水素化物（図中の矢印）の析出量も徐々に減少し、10.8 ks の処理後には、ほぼ完全に水素化物は消失した。また、この脱水素化熱処理による集合組織変化を確認するため、H-1073-DH10.8 押出材に対して SEM-EBSD/OIM 解析を行った。その結果、結晶粒の粗大化が見られたものの、観察面における $\{2110\}$ 面配向（緑色）と柱面 $\{10\bar{1}0\}$ 配向（青色）を主とした〈0001〉集合組織は、変わらず維持されていることが確認された⁵⁷⁾。なお、本材(e)の光学組織中に見られる小さな黒い斑点は、組織観察のための腐食処理によって生じたエッチピット（腐食空孔）である⁶⁴⁾。

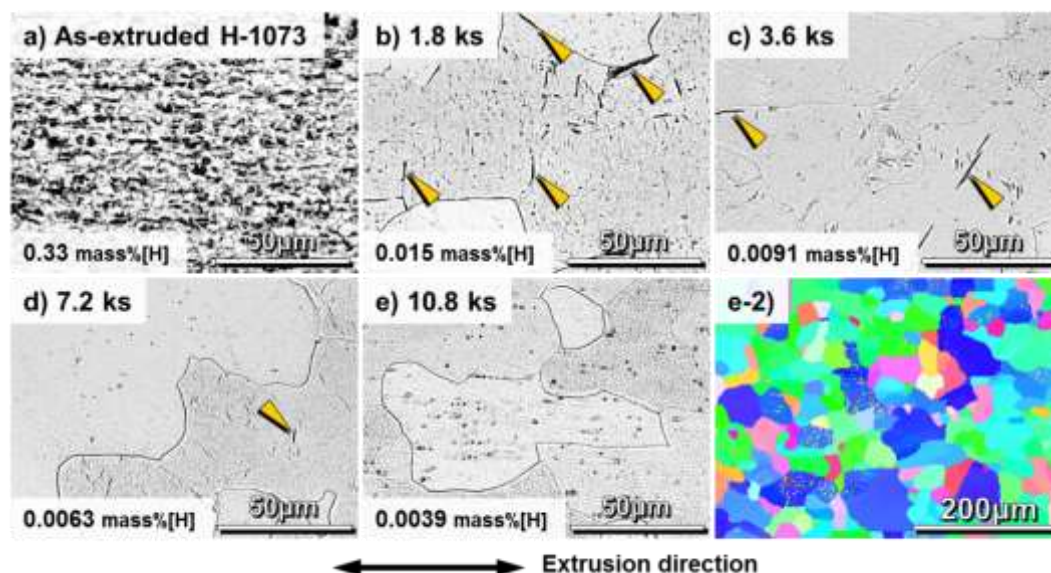


図 56. 熱処理を施した微量水素含有チタン粉末焼結押出材の組織構造に及ぼす熱処理時間の影響

次に、これらの試料の引張試験結果から得た破断伸びと水素含有量の関係を図 57 に示す。水素含有量、すなわち、水素化物の析出量の減少とともに、脱水素化熱処理材の破断伸びは低下しており、水素化物がほぼ消失した H-1073-DH10.8 押出材の破断伸びは、H-1073 押出材（27.6%）と比較すると約 1/3（10.9%）にまで低下した。これは、〈0001〉集合組織を有する試料の延性と水素含有量の間強い相関を意味してお

り、その高延性化に対する水素化物相の関与、具体的には、水素化物相による変形双晶の局所的発生と粗大化の抑制を示唆している。

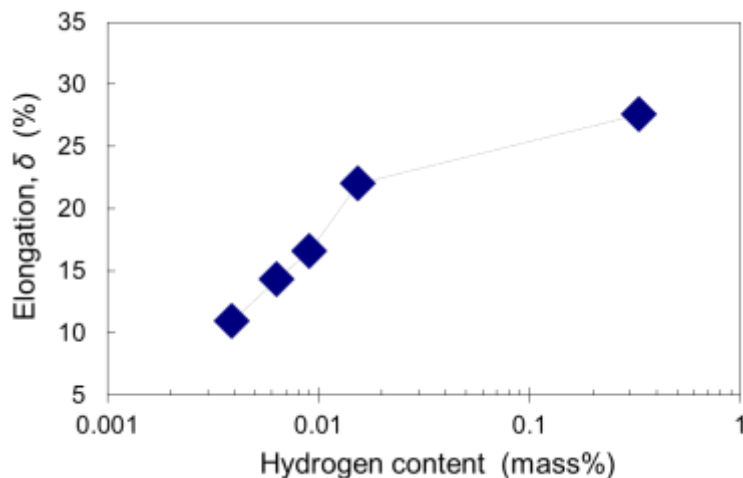


図 57. 熱処理を施した微量水素含有チタン粉末焼結押出材の破断伸び値と水素残留量の相関

そこで、その様子を直接観察すべく、引張試験終了後の各試験片について破断部周辺の組織解析を実施した。図 58 の破断部近傍の光学組織観察結果に示すように、水素含有量の減少に伴って、破断組織内には 2 本ずつ対をなす筋状の模様が密に観察されるようになった。一方で、未処理材 (H-1073 押出材) (a) や H-1073-DH1.8 押出材 (b) においては、粗大な筋状模様は認められず、替わって水素化物相によって分断された比較的微細な筋状模様 (数 μm ~ 数十 μm 程度) が観察された (図中○印)。

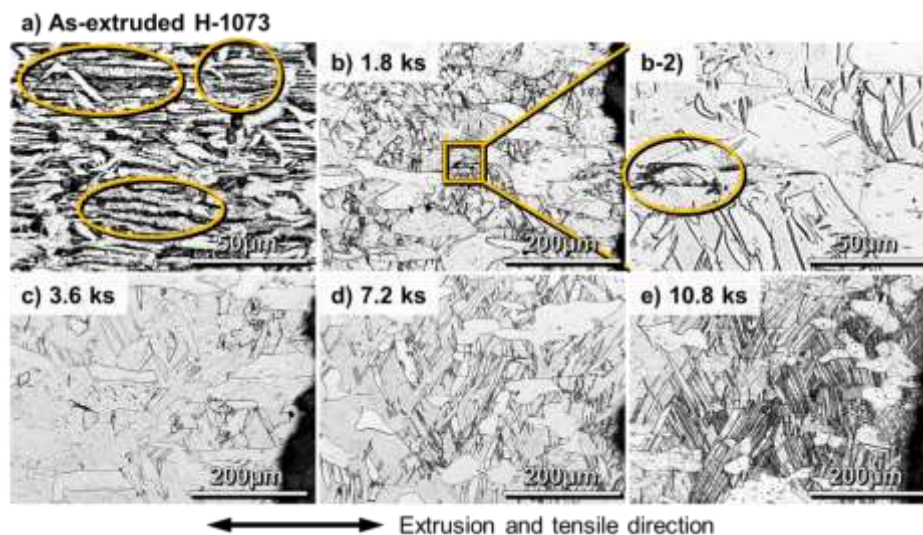


図 58. 熱処理を施した微量水素含有チタン粉末焼結押出材の引張試験後の破断部近傍の組織観察結果

これらの破断組織に見られた 2 本ずつ対をなす筋状模様は、図 59 の SEM/EBSD 解析結果に示すように、 $\{10\bar{1}2\}$ 変形 (引張) 双晶であることが確認された⁵⁷⁾。さらに、H-1073 押出材の観察結果 (a) は、結晶粒間に析出した水素化物相が、双晶の進展および粗大化を阻害している様子を捉えており (図中○印)、結晶粒

間に障害物が無いことから、双晶が複数の結晶粒を横断して粗大化している H-1073-DH10.8 押出材(b)と比較すると、その双晶のスケールが著しく小さいことがわかる。

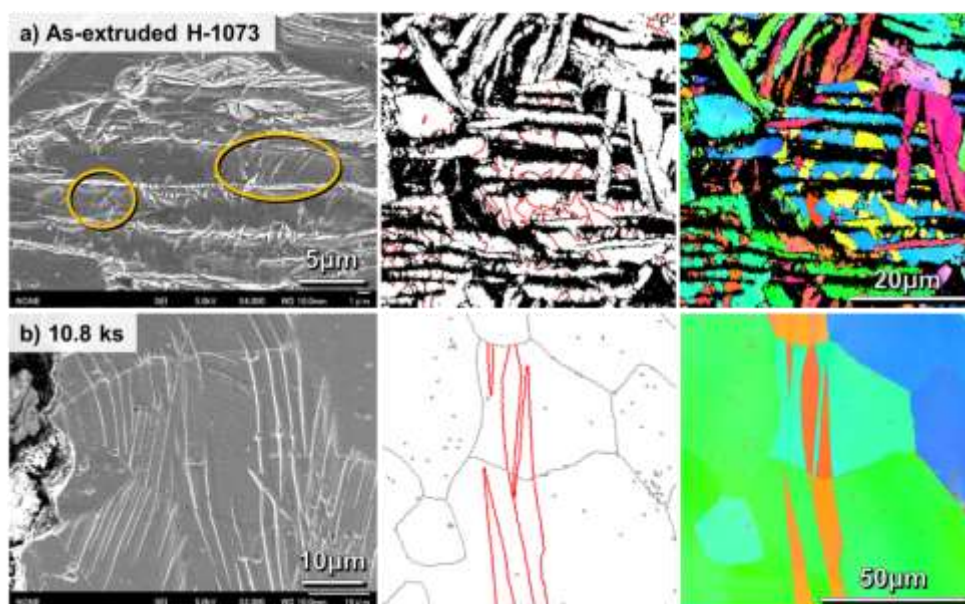


図 59. 微量水素含有チタン粉末焼結押出材(a)と純チタン粉末押出材(b)の破断部近傍での変形双晶の発生状況に関する SEM/EBSD 解析結果

また、両試料の破断部近傍から離れた均一変形部における内部組織観察結果を図 60 に示す。まず、H-1073-DH10.8 押出材(b)に注目して引張試験前(2)と後(1)の組織を比較したところ、均一変形部に顕著な変形（結晶粒の伸長や双晶の発生など）は認められなかった。

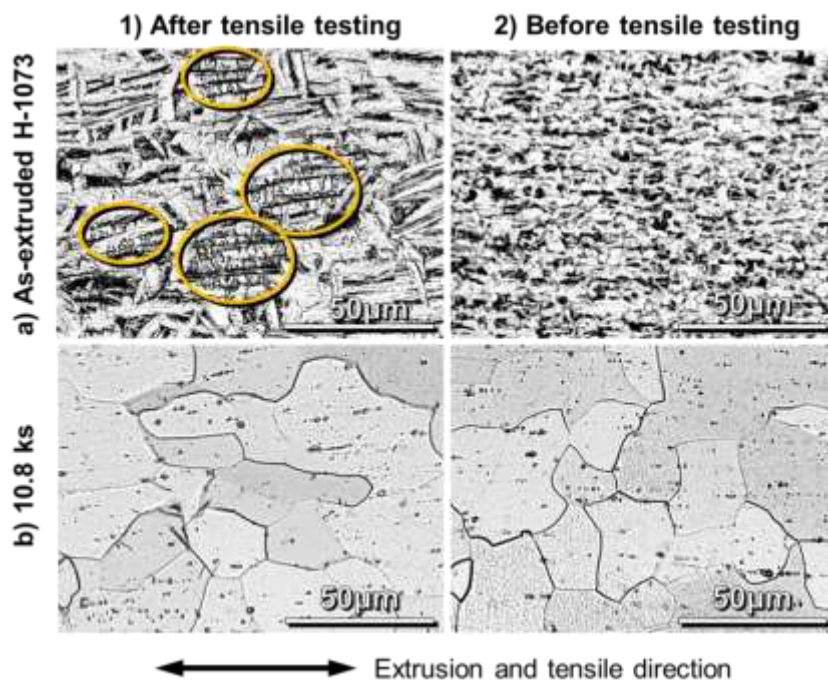


図 60. 微量水素含有チタン粉末焼結押出材における破断部から十分に離れた場所での引張試験前後での組織観察結果（変形双晶の発生・導入状況の違いに関する調査）

これは、本試料が双晶の粗大化抑制機構を持たないことから、双晶が破断部近傍に局所的に発生して粗大化し((e))、変形の大部分が集中することで、本部位に転位が急激に堆積して著しい加工硬化を生じた結果、早期破断による低延性に至ったものと考えられる。一方、H-1073 押出材(a)における引張試験前後の組織を比較すると、微細であった針状粒が、試験後には著しく伸長しており、さらに、その結晶粒の内部にも双晶の発生が確認できる(図中○印)。これは、H-1073 押出材においては、破断部近傍だけでなく試料全体が大きく均一変形したことを示しており、H-1073-DH10.8 押出材では低延性の主要因となった双晶も、試料全体に微細かつ均一に分散して発生することで、変形の集中を回避していると考えられる。そこで、この水素化物相による双晶の粗大化抑制機構の存在を実証すべく、SEM 内引張試験機(TS-2000:TSL ソリューションズ製)を用い引張変形時における組織の *in situ* 直接観察を実施した。本試験から得られた H-1073 押出材の応力-ひずみ曲線および試験中の組織観察結果を図 61 に示す。なお、応力-ひずみ曲線図と組織観察結果中の記号 A~E は対応しており、各点毎に試験機を一時停止させて SEM 観察を行った。また、引張方向は SEM 画像の水平方向と一致しており、組織中に白く見えている領域が水素化物相、黒く見えている領域がチタン母相である。まず降伏点近傍の A では、弾性変形が主であることから、組織は基本的に変形前と同一であり、 $\{10\bar{1}2\}$ 変形双晶は見られなかった。続いて、ひずみ量が増加して塑性変形領域に入った B においては、黄色の矢印で示した 2 箇所に変形双晶の発生が観察された。さらに、塑性変形が進んだ C~E では、これら 2 つの変形双晶が成長してその筋状の凹凸がより鮮明になると同時に、新たな変形双晶の発生も確認された。しかしながら、試験片が破断する E まで変形させても、水素化物相で挟まれた母相領域を超えて双晶が進展することは無く、その粗大化が水素化物相によって抑制されている様子が明瞭に観察された。本結果は、水素化物相に変形双晶の進展および粗大化を抑制する効果があることを示しており、これによって、H-1073 押出材の高延性発現機構として提案された水素化物相による双晶の粗大化抑制機構の妥当性が実証された。

以上の結果をまとめると、H-1073 押出材は、結晶粒間に析出した水素化物相によって、双晶の局所的発生と粗大化を抑制し変形を分散することで、 $\langle 0001 \rangle$ 集合組織でありながら試料全体を大きく均一変形させることを可能とし、これによって一般的な $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 集合組織を有する純チタン押出加工材と同等の高延性を発現したと結論付けられる。この機構は水素化物相による変形双晶抑制の材料設計原理を良く体現しているといえる。

最後に、チタン水素化物 ($\delta\text{-TiH}_x$) そのものの変形挙動について検証する。一般にチタン水素化物は脆弱であり、これが要因となって「水素化物脆化」を引き起こすことが知られている^{57, 65, 66)}。しかし一方で、チタン水素化物の力学特性を測定した結果、水素化物は十分な塑性変形を示すとする報告⁶⁷⁻⁶⁹⁾も存在しており、その議論は依然として未決着のままである。本研究にて作製した試料(特に H-1073 押出材)中にも、チタン水素化物が多量に含まれており、仮にそれらが脆弱であれば、H-1073 押出材における高延性発現機構も用を成さなくなる可能性がある。従って、チタン水素化物の材料変形中における挙動を理解することは、先の高延性発現機構に関する考察を補完する上で必須といえる。そこで、引張変形中のチタン水素化物の挙動を直接観察および定量解析すべく、SEM 内引張試験機を用いて引張荷重負荷時における *in situ* 組織観察を実施した。

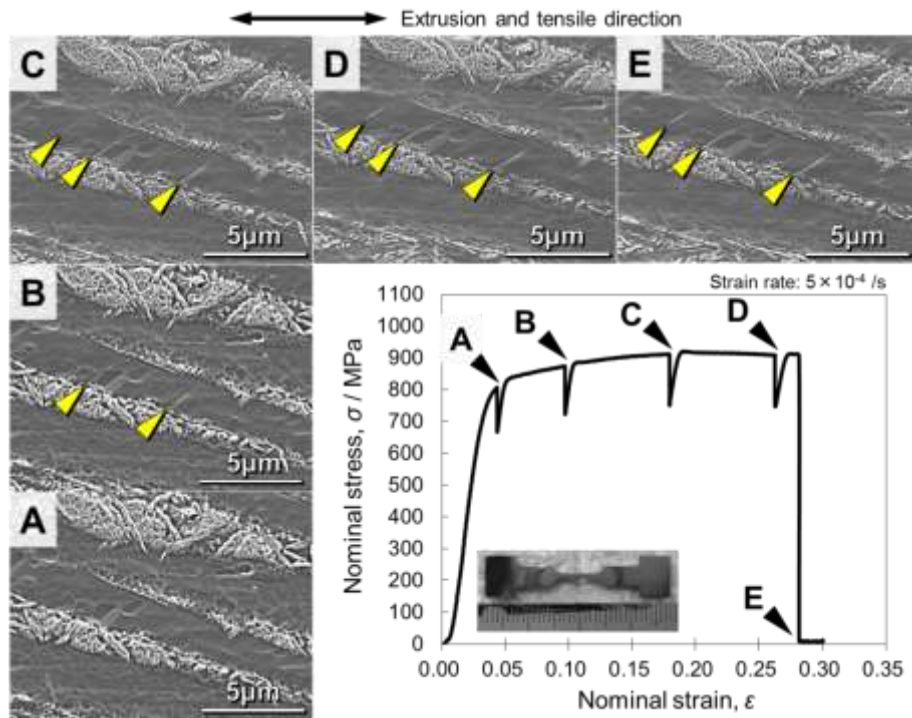


図 61. 微量水素含有チタン粉末焼結押出材を用いた SEM 内 in-situ 引張試験における変形過程での変形双晶の発生と水素化物相による双晶進展の抑制状況に関する観察結果

試験には、H-1073 押出材から切出した試験片を使用した。得られた応力-ひずみ曲線および試験中の SEM 組織観察結果を図 62 に示す。

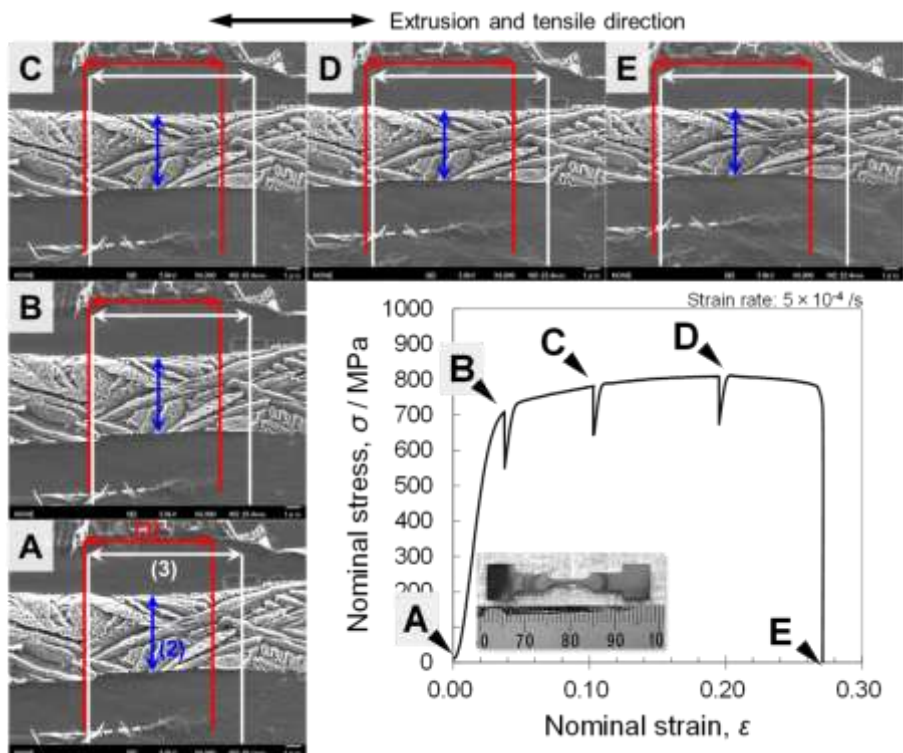


図 62. 微量水素含有チタン粉末焼結押出材を用いた SEM 内 in-situ 引張試験における変形過程での水素化物相の変形率の測定結果

なお、応力-ひずみ曲線図と SEM 組織観察結果中の記号 A~E は対応しており、各点毎に試験機を一時停止させて観察を行った。また、引張方向は SEM 画像の水平方向と一致しており、組織中に白く見えている部分が水素化物、黒く見えている領域がチタン素地にそれぞれ対応している。引張荷重負荷前の A から破断後の E までを連続的に見ていくと、引張変形の進行に伴って水素化物の幅が徐々に減少して引き絞られていく様子が確認できる。またこの間、水素化物および水素化物とチタン素地の界面にき裂や割れが生じていないこともわかる。これらの結果は、本試料中の水素化物が塑性変形能を有することを示唆している。そこで、より定量的な考察を行うべく、得られた SEM 組織観察結果に対し画像解析を実施し、水素化物およびチタン素地の局所的なひずみ量を算出した結果を図 63 に示す。

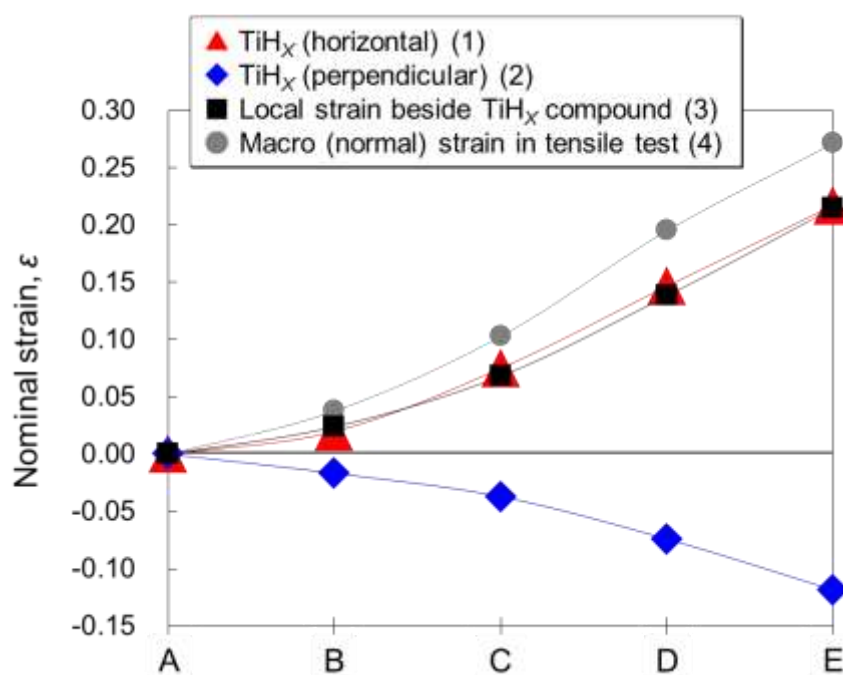


図 63. 微量水素含有チタン粉末焼結押出材を用いた SEM 内 in-situ 引張試験における変形過程での水素化物相と α -Ti 素地の変形量 (ひずみ量) の測定結果

水素化物のひずみ量 (水平方向) (1)とその近傍のチタン素地の局所ひずみ量(3)を比較すると両者は極めて良い一致を示し、さらにそれらが試験片全体のひずみ量(4)と対応していることもわかる。これは、チタン素地の変形と同様に水素化物も塑性変形していることを意味しており、本試料中の水素化物が十分な塑性変形能を有することを実証する結果といえる。また、SEM 組織中に確認できる針状水素化物 1 本のみを対象として同様の画像解析を行ったところ、最大で約 15%というひずみ量が得られた。素地に含まれる合金添加元素や不純物濃度によって変化するものの、チタン水素化物は最大 9~16%程度のひずみを生じ得るとの報告⁶⁹⁾があり、本実験結果はこれと定量的に良く一致している。以上のことから、H-1073 押出材中に存在するチタン水素化物は、引張変形に伴う組織の局所変形に耐え得る十分な塑性変形能を有し、ある程度 (本試験の範囲内では) 延性的に振舞うことが明らかとなった。H-1073 押出材中のチタン水素化物は、この延性的振舞いによって試料全体の延性に悪影響を及ぼすことなく、高延性発現機構としてのみ寄与することで、同材における優れた高強度・高延性バランスが達成されたと結論付けられる。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

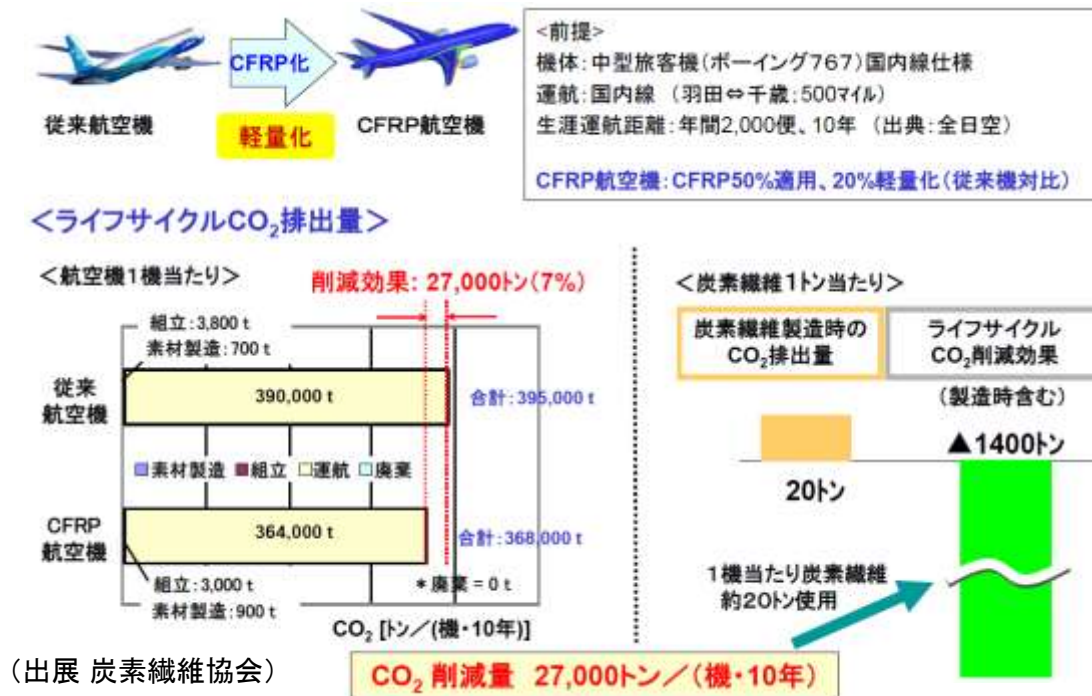
本研究成果であるチタン切削屑の再資源化と健全な再生チタン素材の創製に関して、既往研究では金属材料において「負の因子」とされてきた水素原子を活用し、その特徴である脆性と非燃性を活用した革新的なリサイクルプロセスを構築した。具体的には、現行の真空再溶解工程によるチタン切削屑の再資源化において、低い再生歩留りであったが、水素化熱処理によりチタン切削屑を安全でかつ短時間で粉碎加工し、100%の回収率のもとで粉末冶金用原料とすることで顕著な歩留り向上を実現した。また、粉碎した水素含有チタン微粉末の成形固化挙動を圧密化モデルにより定量解析することで、脆性に起因する粉末の破碎過程での粒子再配列現象を利用して健全な成形固化体の作製に成功した。さらに、脱水素化同時焼結プロセスの開発によって市販のチタン合金素材（バージン材）と同等の引張強さ、破断伸び、疲労強度を有する再生チタン素材の創製を可能とした。このように従来の真空アーク／電子ビームを用いたチタンの再溶解製法では、2273K を超える高温での溶解工程を2回經由して素材が製造されるが、本プロセスでは873~1273Kでの熱処理によりチタン切削屑からのチタン素形材の再生が可能となり、顕著な省エネ・低コスト化に資するリサイクルプロセスの基盤構築に寄与するものと考えられる。

他方、上述の通り、既往研究ではチタン合金における水素含有量の増加に伴い、引張強さや破断伸びの顕著な低下が報告されてきたが、本研究では、僅か0.2~0.3wt%の微量水素が α -Tiの相変態挙動と集合組織形成機構に及ぼす影響を解明し、剛性および耐力の向上に寄与することを明らかにすると共に、脆性ながらも硬質な水素化合物が微細分散すること変形双晶の進展を抑制して一様な変形を伴い、破断伸びが向上するといった新規な現象を発見した。これらの結果を通じて、従前より負の材料因子とされた水素原子を活用したチタン材の高強度・高延性化に向けた新たな材料設計指針の可能性を見出した。なお、本成果に関して、大阪大学にて大学院生が博士号（工学）を取得するに至った。

(2) 環境政策への貢献

本事業で得られる材料科学に係る研究成果を我が国の環境政策の実現に向けた利活用を考えた際、なかでもマルチマテリアル設計の構築および実用化により輸送機器産業における各種移動体の燃費効率の大幅改善（省石油資源効果）とCO₂ガス排出量の大幅削減（環境負荷低減）が期待できる。その一例として、機体軽量化による経済効果の大きい航空機産業が挙げられる。特に、グリーンイノベーションの観点から、次世代航空機の重点課題は、省エネ・低コスト化と環境問題の両者に有効な省エネルギー技術開発であり、機体の軽量化は重要な方策である。その実現のため、鉄鋼やアルミに比べて高い比強度・比剛性を有する炭素繊維強化樹脂CFRPの利用は有効である。例えば、米国・ボーイング社B787機やフランス・エアバス社A350XWB機では、重量比で全体の約50%に炭素繊維強化プラスチック（CFRP）を採用している。CFRP素材の採用による軽量化効果が導くCO₂ガス排出量の削減に関して、これまでに経済産業省をはじめ各省庁や炭素繊維協会などの各学協会が試算結果を公開している。その一例を下図に示す（炭素繊維強化出展）。このようにCFRPをはじめとする高強度・軽量素形材の利用によりライフサイクルを考慮した輸送機器の環境負荷低減効果は著しいといえる。その際、CFRPシート素材を構造的に支えるストリングャーやフレームなどの補強部材、或いはそれらとCFRP材を締結するファスナーやボルトなどの締結部品には、両者間の電位差による金属素材側の腐食現象を抑制する観点から、炭素との電位差が小さく、また耐

腐食性に優れたチタン合金が従来のアルミ材に替わって採用されている。ゆえに、軽量化効果大きい CFRP 素材の採用比率の増加に伴い、近年は民間航空機向けチタン素材の使用量も世界的に急増している。



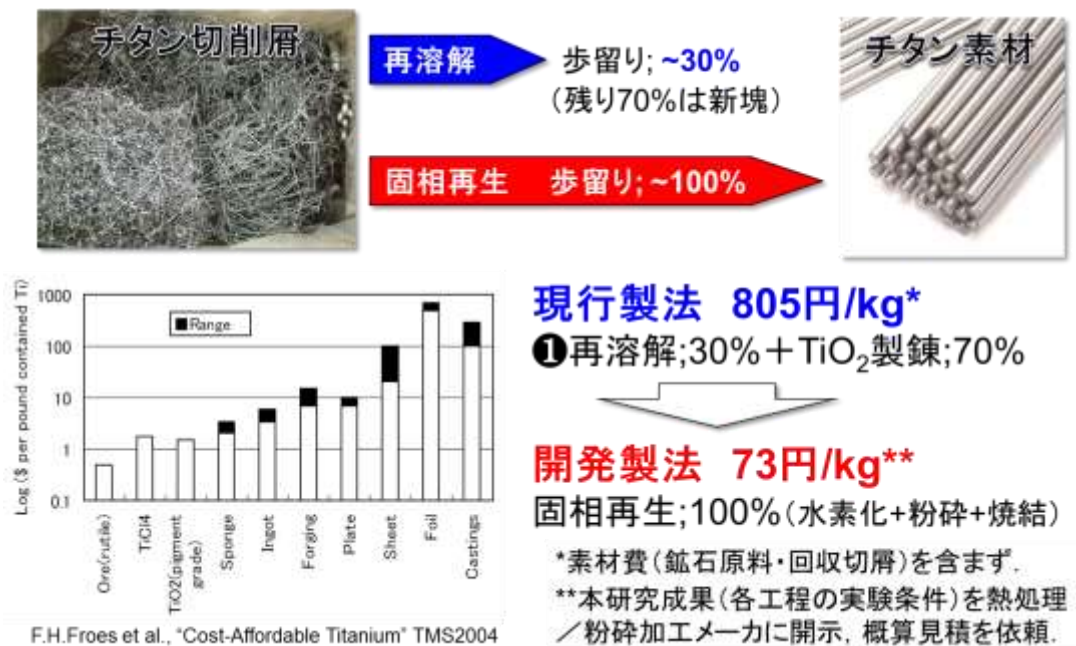
他方、チタンはレアメタルの一種であり、有効な再資源化技術の構築が不可欠である。航空機用チタン部材のほぼ100%が「切削加工品」であり、材料歩留りは約40%と低く多量の切粉(切削屑)が発生する。しかも、チタンは活性金属ゆえに燃え易く、切粉を固化した状態で再溶解した場合でも燃焼し、再生率は30%程度に留まる。また、素材の均質性の観点から真空アーク溶解、或いは電子ビーム溶解を2回実施するため、多量のエネルギー消費を伴う工程である。このような低再生率およびエネルギー消費がチタンの素材価格の更なる高騰を助長する要因でもある。一方、航空機メーカーの指定・認定工場のみで素材や部品の生産・加工が行われているため、チタン切削屑の回収ルートは既に確立しており、不純物の混入を避けて高い回収率で安定的に切削屑の収集が実現されている。

そこで、本研究事業では、高温真空溶解製法によるチタン切削屑の再生工程を経由せず、完全固相状態において切削屑を直接、素原料として高歩留りで再生できるリサイクル技術開発を目指す。その結果、①製造工程内での省エネ効果(エクセルギー損失の最小化)と②製品(チタン素材)使用時のCO₂ガス排出量の削減効果といった2つの環境対策の実効に寄与できるものとする。各項目に関する具体的な期待効果について以下に説明する。

①Ti 切削屑の固相リサイクルによる製造工程内での省エネ効果

現状のチタン切削屑の真空再溶解工程における切屑の歩留りは約30%であり、残りの70%は新塊チタン原料を利用する。2004年に米国で開催された国際での講演資料に基づくと、下図に示すようにインゴット(熱間鍛造や熱間押出などの2次加工前の素形材)状態での製造加工費は約805円/kgと試算される(ここでは、鉍石原料や回収した切削屑などの素原料費用は含まない)。他方、本研究で開発したチタン切削屑の再生工程(水素化熱処理(873K)+機械粉碎加工+成形固化+脱水素化同時焼結(1273K)の連

続プロセス)によるインゴットの製造加工費は約 73 円/kg と試算される(本研究成果を熱処理、粉碎加工、粉末冶金メーカー各社に開示して得た概算見積に基づく結果)。また、前述のように従来の溶解製法による切削屑のリサイクル工程では、歩留まりが低いことに加えて、溶解温度がチタンの融点を超えて 2273K 付近まで上昇する。これに対して、本研究で開発した固相状態での切削屑から粉末への再生プロセスでは、1073K 付近での熱処理となるため、エネルギー消費量は現行の再溶解製法と比較して顕著な減少が期待できる。



②鉄製補強材から廉価再生 Ti 材への代替と CFRP の更なる使用促進による軽量化に伴う CO₂ 排出削減

上記の試算結果を踏まえ、インハウスでのチタン製部品の生産から切削屑回収と、その後の再生工程を想定し、原料素材費を含めた再生チタン素材の単価は、現行の再溶解素材に対して約 28% のコスト削減が可能と試算できる。また、微量の残留水素を活用したチタン合金の更なる高強度化・高延性化を実現することで素材の性能、品質および信頼性の向上が期待できる。このような低コスト・高機能化の達成により再生チタン素材の使用率の拡大が見込まれ、CFRP 素材の適用部材の拡張が可能となると共に、補強部材においても鉄鋼製部品から本開発チタン材への代替が期待できる。定量的な効果に関しては、産業界との今後の更なる調査・解析が必要ではあるが、上述のように本研究成果を活用した廉価・再生チタン材の実用化の利用において、機材重量の更なる軽量化に資することで燃費改善と CO₂ ガス排出削減に寄与できると考える。

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

特に記載すべき事項はない。

6. 国際共同研究等の状況

※国際共同研究計画名、協力案件名、カウンターパート氏名・所属・国名、参加・連携状況、国際的な位置づけ等を記載すること。

※評価資料とする関係上、極力記載することをお奨めする。

※留学生との共同研究については、本研究費で研究を実施するために招へいした(または受け入れた)ものであれば記載を可とする(記載の是非は担当POに相談すること)。

国際共同研究計画名：Recycling process of machined Ti chips and their application to AM process

カウンターパートナー：Qian Ma・Royal Melbourne Institute of Technology・教授・オーストラリア

参加・連携状況：本研究成果であるチタン切削屑の再資源化プロセスを活用し、微細 Ti 粉末の再生プロセスとその 3D-printing (3次元積層造形技術/Additive Manufacturing) への適用について実験的に検討を行うべく、当研究室に約 2 週間滞在した(渡航費用は、本学・国際共同研究促進プログラム支援費用を活用)。共同研究成果については、米国で開催した TMS2016 国際会議にて共同発表を行った。

国際的な位置づけ：従来のチタン切削屑の再溶解プロセスに比べて、約 30~35%の省エネ効果を実現できると試算しており、上記の国際会議の発表においてもチタン素形材メーカーやチタン粉末製造メーカーから切削屑の粉砕加工法や脱水素化条件などに関して多数の質問があり、国際的にも関心の高さが伺えた。

国際共同研究計画名：Hydrogen enhancing strength and ductility of α -Ti materials

カウンターパートナー：Anak Khantachawana・モンクット王トンプリ工科大学 工学部・准教授・タイ

参加・連携状況：本研究成果である水素化チタン化合物相による α -Ti 粉末押出材の集合組織制御と変形双晶の抑制による高強靱化機構の解明と、酸素や窒素などの第三軽元素の固溶強化を加えた新たなチタン焼結材の創製に向けて、Anak 准教授と大学院生 2 名が 3 ヶ月間、当研究室に滞在して研究を実施した(渡航費用は、1 回目は先方の自己負担、2 回目は JST さくらサイエンスプロジェクト費用を活用)。共同研究成果については、国内学会および国際会議にて合計 3 回の発表を行った。

国際的な位置づけ：既往研究では、負の材料因子とされてきた水素を積極的に活用することで純チタン焼結材の強度・延性を大幅に向上できる新たな事実は、材料科学領域への大きなインパクトとなり、国際会議での招待講演を行うなど世界的にも新規性の高い成果であるといえる。

国際共同研究計画名：High-strengthening Ti material via atomic/nano-scale microstructure control

カウンターパートナー：Li Shufeng・西安理工大学・教授・中国

参加・連携状況：本研究成果であるチタン切削屑の再資源化プロセスを活用した微細 Ti 粉末を用いて、原子スケールでの組織構造制御とナノスケールでの複合化による純チタン材の更なる高強度化に関する研究を行うべく、当研究室に約 1 か月滞在した(渡航費用は、本研究所の国際共同研究員制度による支援費用を活用)。共同研究成果については、以下の学術論文雑誌 (Impact Factor: 3.501) に掲載された。

S. Li, K. Kondoh, H. Imai, B. Chen, L. Jia, J. Umeda, Y. Fu: Strengthening behavior of in situ-synthesized (TiC-TiB)/Ti composites by powder metallurgy and hot extrusion, *Materials and Design*, 95, (2016), 127-132。

国際的な位置づけ：本論文は、昨年 12 月にオンライン掲載された後、3 月末までの約 4 か月間で閲覧回数は 150 回を超えており、本成果への国際的な関心の高さが伺えた。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文 (査読あり) >

- 1) T. Jones, K. Kondoh, T. Mimoto, N. Nakanishi, J. Umeda: The Development of a Ti-6Al-4V Alloy via Oxygen Solid Solution Strengthening for Aerospace & Defense Applications, *Key Engineering Materials*, 551, (2013), 118-126
- 2) 三本嵩哲、李樹豊、梅田純子、近藤勝義：水素によるチタン焼結押出材の高強度発現機構、粉体および粉末冶金、60、11、(2013)、467-474
- 3) L. Jia, B. Chen, S. Li, H. Imai, M. Takahashi, K. Kondoh: Stability of strengthening effect of in situ formed TiCp and TiBw on the elevated temperature strength of (TiCp+TiBw)/Ti composites, *Journal of Alloys and Compounds*, 614, (2014), 29-34
- 4) L. Jia, S. Li, H. Imai, B. Chen, K. Kondoh: Size effect of B4C powders on metallurgical reaction and resulting tensile properties of Ti matrix composites by in-situ reaction from Ti-B4C system under a relatively low temperature, *Materials Science & Engineering A*, 614, (2014), 129-135
- 5) K. Kondoh, B. Sun, S. Li, H. Imai, J. Umeda: Experimental and Theoretical Analysis of Nitrogen Solid-Solution Strengthening of PM Titanium, *International Journal of Powder Metallurgy*, 50, 3, (2014), 35-40
- 6) L. Jia, B. Chen, S. Li, H. Imai, K. Kondoh: Pinning Effect of In-Situ TiCp and TiBw on the Grain Size and Room Temperature Strength of (TiC + TiB)/Ti Composites, *KONA Powder and Particle Journal*, 32, (2015), 264-269
- 7) S. Li, K. Kondoh, H. Imai, B. Chen, L. Jia, J. Umeda: Microstructure and mechanical properties of P/M titanium matrix composites reinforced by in-situ synthesized TiC-TiB, *Materials Science & Engineering A*, 628, (2015), 75-83
- 8) T. Mimoto, J. Umeda, K. Kondoh: Titanium Powders via Gas-Solid Direct Reaction Process and Mechanical Properties of Their Extruded Materials, *Materials Transactions*, 56, 8 (2015), 1153-1158

<その他誌上発表 (査読なし) >

「特に記載すべき事項はない」

(2) 口頭発表 (学会等)

<国際学会発表>

- 1) K. Kondoh, S. Li, S. Bin, T. Mimoto, H. Imai, J. Umeda: Pure Titanium with High Strength and Excellent Ductility by Solid Solute Oxygen Strengthening via Powder Metallurgy Route, *Materials Science & Technology (MS&T) 2013*, 3004-3008, Montreal, Canada, (2013.10.27-31)
- 2) T. Mimoto, J. Umeda, K. Kondoh: Microstructures and Mechanical Properties of Extruded Powder Metallurgy Pure Ti Materials by Gas-Solid Reaction Process, *Materials Science & Technology (MS&T) 2014*, Pittsburg, USA, (2014.10.12-16)
- 3) K. Kondoh, T. Mimoto, J. Umeda, H. Imai, L. Jia: State-of-Art of Powder Metallurgy Titanium, 2ndJWRI-MSE Workshop on Materials Design and Joining 2015, Taipei, Taiwan, (2015.1.7-8)

- 4) T. Mimoto, J. Umeda, K. Kondoh: Strengthening Behavior and Mechanisms of Extruded Powder Metallurgy Pure Ti Materials Reinforced with Ubiquitous Light Elements, TMS 2015, Orland, USA, (2015.3.15-19)
- 5) K. Kondoh, L. Jia, T. Mimoto, J. Umeda, H. Imai: A small solute oxygen and silicon elements enhancing strength and ductility of pure titanium matrix composite, TMS 2015, Orland, USA, (2015.3.15-19)
- 6) K. Kondoh: State-of-the-Art in Metal Matrix Composites Reinforced with Carbon Nanotubes by Powder Metallurgy Process, Nanotech France 2015, Paris, France, (2015.6.15-17), (Plenary Talk)
- 7) T. Mimoto, J. Umeda, K. Kondoh: Mechanical Performance and Microstructure of Extruded Pure Ti Based Materials Reinforced with Nitrogen and Hydrogen via Powder Metallurgy Route, Ti-2015:The 13th World Conference on Titanium, San Diego, USA, (2015.8.16-20)
- 8) K. Kondoh: State of The Art PM Ti Materials with Ubiquitous Light Elements, PM Titanium 2015, Lüneburg, Germany, (2015.8.31-9.3), (Invited Talking)
- 9) K. Kondoh, T. Mimoto, Y. Yamabe, J. Umeda, H. Imai: Fundamental Properties of PM Ti Materials with Nitrogen Solid-solution and TiN Particle Dispersion, TMS2016, Nashville, USA, (Feb. 14-18, 2016)
- 10) T. Mimoto, J. Umeda, K. Kondoh: Strengthening Behavior and Mechanisms of Extruded Powder Metallurgy Ti Materials Reinforced with Ubiquitous Light Elements, TMS2016, Nashville, USA, (Feb. 14-18, 2016)

<国内学会発表>

- 1) 三本嵩哲、李樹豊、梅田純子、近藤勝義：水素を活用したインプロセス組織構造制御による純チタンの高次機能化、軽金属学会第 124 回春期大会、79-80、富山、(2013.5.18-19)
- 2) 近藤勝義、三本嵩哲、李樹豊、今井久志、梅田純子：軽元素によるチタン焼結材料の高強度・高延性発現機構、粉体粉末冶金協会平成 25 年度春季大会 (第 111 回講演大会)、124、東京、(2013.5.27-29)、(招待講演)
- 3) 近藤勝義、三本嵩哲、李樹豊、今井久志、梅田純子：酸素固溶強化純チタン粉末材の強化機構、日本機械学会 2013 年度年次大会、S041023、岡山、(2013.9.8-11)
- 4) 三本嵩哲、李樹豊、梅田純子、近藤勝義：相変態制御下で熱間押し出し加工を施した純チタン焼結材の力学特性と高強靱化機構の解明、第 64 回塑性加工連合講演会、155-156、大阪、(2013.11.1-3)
- 5) 三本嵩哲、梅田純子、近藤勝義：インプロセス組織構造制御を適用した純チタン粉末押出材における特異力学挙動の解明、軽金属学会第 125 回秋期大会、275-276、横浜、(2013.11.9-10)
- 6) 三本嵩哲、梅田純子、近藤勝義：ユビキタス軽元素を活用した純チタン粉末押出材の高強靱化設計とその特性評価、日本金属学会 2014 年春期 (第 154 回)、P095、東京、(2014.3.21-23)
- 7) 三本嵩哲、梅田純子、近藤勝義：集合組織制御と水素化物の微細分散を利用した純チタン粉末押出材の高強靱化とその機構解明、粉体粉末冶金協会平成 26 年度春季大会 (第 113 回講演大会)、122、東京、(2014.6.3-5)
- 8) L. Jia, B. Chen, S. Li, H. Imai, M. Takahashi, K. Kondoh: Stability of the Strengthening Effect of in - situ Formed TiCp and TiBw in Powder Metallurgy Ti - B4C Composites, 粉体粉末冶金協会平成 26 年度春季大会 (第 113 回講演大会)、121、東京、(2014.6.3-5)
- 9) 近藤勝義：粉末冶金法による非鉄系金属材料の高次機能化に関する研究、粉体粉末冶金協会平成 26 年度春季大会 (第 113 回講演大会)、119、東京、(2014.6.3-5)

- 10) 三本嵩哲、梅田純子、近藤勝義：水素・酸素同時添加によって高強靱化した純チタン粉末押出材の組織構造と力学特性、平成 26 年度塑性加工春季講演会、つくば、(2014.6.6-8)
- 11) 三本嵩哲、梅田純子、近藤勝義：SPS 法により固化した高濃度窒素固溶チタン粉末材料の機械的性質、溶接学会平成 26 年度秋季全国大会、黒部、(2014.9.10-12)
- 12) 三本嵩哲、梅田純子、近藤勝義：固気直接反応法による高濃度窒素固溶チタン粉末押出材の創製、日本金属学会 2014 年秋期 (第 155 回)、名古屋、(2014.9.24-26).
- 13) 三本嵩哲、梅田純子、近藤勝義：固気直接反応処理を施した純チタン粉末とその粉末押出材の特性、軽金属学会第 127 回秋期大会、197-198、東京、(2014.11.15-16)
- 14) 近藤勝義：粉体プロセスによる金属材料の高次機能化、第 7 回先端複合材料研究センターコロキウム、京都、(2014.12.13)、(招待講演)
- 15) C. Lin, T. Mimoto, H. Imai, K. Kondoh: Solid Solution Behavior and Mechanical Properties of Extruded P/M Ti-Si Materials, 粉体粉末冶金協会平成 27 年度春季大会 (第 115 回講演大会)、東京、(2015.5.26-28)
- 16) 三本嵩哲、梅田純子、近藤勝義：高濃度窒素固溶純チタン粉末押出材における高強度と高延性の両立、日本機械学会 2015 年度年次大会、札幌、(2015.9.13-16)
- 17) 近藤勝義、三本嵩哲、梅田純子、今井久志：水素化物相による変形双晶の進展抑制による α -Ti 焼結押出材の高延性化、日本鉄鋼協会第 170 回秋季講演大会、福岡、(2015.9.16-18)

(3) 出願特許

- 1) 特願 2014-011362 「窒素固溶チタン粉末材料、チタン素材及び窒素固溶チタン粉末材料の製造方法」
発明者：近藤勝義、出願人：近藤勝義 (2014.12.26)
- 2) 特願 2014-003392 「チタン粉末材料、チタン素材及び酸素固溶チタン粉末材料の製造方法」 発明者：
近藤勝義、出願人：近藤勝義 (2014.12.26)

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) ときめきサイエンス・カフェ(場所:大阪大学、対象:府立豊中高等学校・SSH 物理専攻 1 年生)、(2014.3.4)
- 2) ニューセラミックス懇話会(場所:大阪中央公会堂、対象:一般市民)、(2014.5.23)
- 3) 新産業創出セミナー・2014 年度計 8 回(場所:兵庫県西播磨地区、対象:中小企業・個人事業者)
- 4) 材質制御研究会(場所:鳥取大学、対象:日本金属学会会員・鳥取大学学生)、(2014.10.7)
- 5) 研究ときめき*カフェ(場所:梅田グランフロント・大阪ナレッジキャピタル、対象:一般市民)、(2014.11.14)
- 6) 技術シーズ公開セミナー(場所:大阪大学、対象:大阪商工会議所・金属部会会員企業)、(2014.12.4)
- 7) 特別講演会(場所:大阪大学、対象:一般市民)、(2014.12.12)

(5) マスコミ等への公表・報道等

「特に記載すべき事項はない」

(6) その他

- 1) 近藤勝義：(一社)粉体粉末冶金協会研究功績賞、(2014.6.3).
- 2) 近藤勝義：大阪大学総長顕彰、(2014.7.8).

- 3) 近藤勝義：大阪大学総長による表彰、(2014.10.8).
- 4) 三本嵩哲：博士学位論文「純チタンの微細構造と機械的性質に対するユビキタス軽元素の機能解明」、大阪大学・博士号（工学）取得、(2016.03.28)（指導教官：近藤勝義）.

8. 引用文献

- 1) BP p.l.c. HP: bp.com/statisticalreview, (2013.01.18).
- 2) 全国地球温暖化防止活動推進センターHP : <http://www.jccca.org/>, IPCC 第3次評価報告書第1作業部資料より作成 (2001)、(2013.01.18).
- 3) 日本チタン協会：現場で生かす金属材料シリーズ チタン、工業調査会(2007).
- 4) 藤井美穂：研究が進む体心立方系チタン合金、ふえらむ、15 (11) (2010) 654-658.
- 5) 日刊工業新聞：神戸製鋼、16年にも車体向けマルチマテリアル化技術提案を開始－材料を複合化、(2014.12.30).
- 6) Hirofumi Yoshimura, Kin'ichi Kimura, Masayuki Hayashi, Mitsuo Ishii, Toshihiro Hanamura and Jin-ichi Takamura: Ultra-fine Equiaxed Grain Refinement and Improvement of Mechanical Properties of $\alpha+\beta$ Type Titanium Alloys by Hydrogenation, Hot Working, Heat Treatment and Dehydrogenation, Materials Transactions, JIM, Vol.35 No.4 (1994) 266-272.
- 7) Katsuyoshi Kondoh and Tatsuhiko Aizawa: Environmentally Benign Fabricating Process of Magnesium Alloy by Cyclical Plastic Working in Solid-State, Materials Transactions, Vol.44 No.7 (2003) 1276-1283.
- 8) 金属データブック (改訂3版)、日本金属学会編、丸善出版株式会社 (1994).
- 9) A. G. Gaydon: Rotational structure of the 5300 ang band of titanium hydride, TiH, Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics (1974), 7(17), 2429-2432.
- 10) C.J. Beevers, M.R. Warren, and D.V. Edmonds: Fracture of Titanium-Hydrogen Alloys, Journal of the Less-Common Metals, 14 (4) (1968) 387-396.
- 11) D.L. Sun, Q. Wang, X.L. Han, J.X. Xiao, and D.P. Jiang: Influence of Hydrogen on Hot Deformation Behavior and Microstructure of Pure Titanium, Procedia Engineering, 10 (2011) 42-47.
- 12) 吉村博文：チタン合金の超細粒組織制御と材質－水素と加工・熱処理の利用－、日本金属学会会報、31 (10) (1992) 895-899.
- 13) H. Yoshimura, K. Kimura, M. Hayashi, M. Ishii, T. Hanamura, and J. Takamura: Ultra-Fine Equiaxed Grain Refinement and Improvement of Mechanical Properties of $\alpha+\beta$ Type Titanium Alloys by Hydrogenation, Hot Working, Heat Treatment and Dehydrogenation, Materials Transactions, JIM, 35 (4) (1994) 266-272.
- 14) 中東潤、高畑公輔、鶴健太郎、住本晃史、吉村博文、堀村弘幸：水素処理法によるチタン系材料の結晶粒超微細化、日本金属学会誌、70 (2) (2006) 204-211.
- 15) 藤井秀樹：安価汎用元素を活用したチタン・チタン合金の高機能化・用途拡大、ふえらむ、15 (11) (2010) 686-691.
- 16) C. Leyens and M. Peters: Titanium and Titanium Alloys, Wiley (2006).
- 17) J.C.M. Li: Microstructure and Properties of Materials Volume 2, World Scientific (2000).
- 18) C. Mapelli and R. Venturini: Dependence of the Mechanical Properties of α/β Brass on the Microstructural Features Induced by Hot Extrusion, Scripta Materialia, 54 (2006) 1169-1173.
- 19) Y.N. Wang and J.C. Huang: Texture Analysis in Hexagonal Materials, Materials Chemistry and Physics, 81 (2003) 11-26.
- 20) M.R. Bache and W.J. Evans: Impact of Texture on Mechanical Properties in an Advanced Titanium Alloy, Materials Science and Engineering A, 319-321 (2001) 409-414.

- 21) M.E. Nixon, O. Cazacu, and R.A. Lebensohn: Anisotropic Response of High-Purity α -Titanium: Experimental Characterization and Constitutive Modeling, *International Journal of Plasticity*, 26 (2010) 516-532.
- 22) 鎌土重晴：マグネシウム合金の材料特性と加工技術、塑性と加工（日本塑性加工学会誌）、48 (556) (2007) 358-366.
- 23) 産業技術総合研究所：レアメタル、(2008.06) .
- 24) 新家光雄：チタンの基礎・加工と最新応用技術、シーエムシー出版、(2009).
- 25) C.J. Beevers, M.R. Warren, and D.V. Edmonds: Fracture of Titanium-Hydrogen Alloys, *Journal of the Less-Common Metals*, 14 (4) (1968) 387-396.
- 26) 正村克身：水素吸収（チタン加工技術シリーズ 25 [防食編 2]）、チタニウム・ジルコニウム、40 (2) (1992) 92-99.
- 27) 新家光雄：チタン合金におけるユビキタス元素による機能発現、*日本金属学会誌*、75 (1) (2011) 21-28.
- 28) M. Yan, M.S. Dargusch, C. Kong, J.A. Kimpton, S. Kohara, M. Brandt, and M. Qian: *In Situ* Synchrotron Radiation Study of TiH_2 -6Al-4V and Ti-6Al-4V: Accelerated Alloying and Phase Transformation, and Formation of an Oxygen-Enriched $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}$ Phase in TiH_2 -6Al-4V, *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, DOI: 10.1007/s11661-014-2631-4 (2014).
- 29) 新家光雄：チタンおよびチタン合金、塑性と加工、53 (622) (2012) 33-38.
- 30) 日本塑性加工学会：チタンの基礎と加工、コロナ社、(2008).
- 31) TOHOTEC HP： <http://www.tohotec.co.jp/catalog/powder.pdf>, (2013.01.08).
- 32) 大阪チタニウムテクノロジーズ HP： <http://www.osaka-ti.co.jp/product/specList.pdf>, (2013.01.08).
- 33) I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH Verlagsgesellschaft mbH (1989).
- 34) H. Liu, P. He, J.C. Feng, and J. Cao: Kinetic Study on Nonisothermal Dehydrogenation of TiH_2 Powders, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 3018-3025.
- 35) Ch. Borchers, T.I. Khomenko, A.V. Leonov, and O.S. Morozova: Interrupted Thermal Desorption of TiH_2 , *Thermochimica Acta*, 493 (2009) 80-84.
- 36) V. Bhosle, E.G. Baburaj, M. Miranova, and K. Salama: Dehydrogenation of TiH_2 , *Materials Science and Engineering A*, 356 (2003) 190-199.
- 37) A.R. Kennedy and V.H. Lopez: The Decomposition Behavior of As-Received and Oxidized TiH_2 Foaming-Agent Powder, *Materials Science and Engineering A*, 357 (2003) 258-263.
- 38) 沼倉宏：チタン、ジルコニウム、ハフニウム中の水素の挙動と水素化物形成、*日本金属学会会報*、31 (6) (1992) 525-534.
- 39) Zhigang Zak Fang, Pei Sun and Hongtao Wang: Hydrogen Sintering of Titanium to Produce High Density Fine Grain Titanium Alloys, *Advanced Engineering Materials*, 6 (2012) 383-387.
- 40) D. Savvakin, M. Gumenyak, and M. Matviychuk: Role of Hydrogen and Alloying Elements in Titanium Hydride Based BEPM of Titanium Alloys, *Ti-2011 The 12th World Conference on Titanium (Beijing, China)*, (2011).
- 41) 三本嵩哲, 梅田純子, 近藤勝義： TiH_2 粉末を原料とした直接固化プロセスによる廉価純チタン材の創製とその特性、*粉体粉末冶金協会 平成 23 年度秋季大会 (大阪)*, 25 (2011).
- 42) E.A. Olevsky: Consolidation Enhancement in Spark-Plasma Sintering: Impact of High Heating Rates, *Journal of Applied Physics*, 102 (114913) (2007).

- 43) A. R. Cooper and L. E. Eaton: Compaction behaviour of some ceramic powders. *Journal of American Ceramics Society*, 45 (1962) 97-101.
- 44) 近藤勝義、渡辺龍三、橋本等：急冷凝固アルミニウム合金粉末の圧密化挙動に及ぼす粒子径の影響、粉体および粉末冶金、47 (2000) 853-859.
- 45) 岐貴史、松木一弘、畑山東明、柳沢平：真空焼結後 HIP 処理した純チタン材の金属組織と引張性質、日本金属学会誌、59 (7) (1995) 746-753.
- 46) 日本材料学会：改訂 機械材料学、日本材料学会、(2009).
- 47) R. Boyer, E.W. Collings, and G. Welsch: *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, ASM International (1994).
- 48) R.K. Nalla, B.L. Boyce, J.P. Campbell, J.O. Peters, and R.O. Ritchie: Influence of Microstructure on High-Cycle Fatigue of Ti-6Al-4V: Bimodal vs. Lamellar Structures, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33A (2002) 899-918.
- 49) 栗栖忠、稲垣宣生、浜田年男：統計学の基礎、裳華房、(2001).
- 50) B.G. Yuan, C.F. Li, H.P. Yu, D.L. Sun: Influence of hydrogen content on tensile and compressive properties of Ti-6Al-4V alloy at room temperature, *Materials Science and Engineering A*, 527 (2010) 4185-4190.
- 51) K. Wang, X. Kong, J. Du, C. Li, Z. Li, and Z. Wu: Thermodynamic Description of the Ti-H System, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 34 (2010) 317-323.
- 52) U.F. Kocks, C.N. Tomé, and H.-R. Wenk: *Texture and Anisotropy*, Cambridge University Press (2001).
- 53) 関根和喜：金属材料の変形集合組織とその形成機構、軽金属、52 (11) (2002) 500-506.
- 54) H. Atsumi, H. Imai, S. Li, K. Kondoh, Y. Kousaka, and A. Kojima: Fabrication and properties of high-strength extruded brass using elemental mixture of Cu-40%Zn alloy powder and Mg particle, *Materials Chemistry and Physics*, 135 (2012) 554-562.
- 55) C. Leyens and M. Peters: *Titanium and Titanium Alloys*, Wiley (2006).
- 56) J.C.M. Li: *Microstructure and Properties of Materials Volume 2*, World Scientific (2000).
- 57) I. Barin: *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH Verlagsgesellschaft mbH (1989).
- 58) W.D. Callister, Jr. : 材料の科学と工学 [2] 金属材料の力学的性質、培風館、(2009).
- 59) H. Conrad: Effect of Interstitial Solutes on the Strength and Ductility of Titanium, *Progress in Materials Science*, 26 (1981) 123-403.
- 60) E.O. Hall: The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results, *Proceedings of the Physical Society Section B*, 64 (1951) 747-753.
- 61) N.J. Petch: The Cleavage Strength of Polycrystals, *The Journal of the Iron and Steel Institute*, 174 (1) (1953) 25-28.
- 62) J.O. Peters and R.O. Ritchie: Foreign-Object Damage and High-Cycle Fatigue: Role of Microstructure in Ti-6Al-4V, *International Journal of Fatigue*, 23 (2001) S413-S421.
- 63) T. Mimoto, N. Nakanishi, J. Umeda, and K. Kondoh: Mechanical Properties and Strengthening Mechanism of Pure Ti Powder Composite Material Reinforced with Carbon Nano Particles, *Transactions of JWRI*, 40 (2) (2011) 63-68.
- 64) Y. Murayama, K. Obara, and E. Tanaka: Measurement of the Orientation Distribution of Grains in Titanium Sheets by Etch Pit Method, *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 27 (11) (1986) 898-904.

- 65) 一般社団法人チタニウム協会、技術委員会耐食性分科会：チタン管を使用した蒸発法海水淡水化装置における腐食と防食、チタニウム・ジルコニウム、29 (3) (1981) 31-45.
- 66) 藤井秀樹：チタン・チタン合金の水素脆化、材料と環境、60 (2011) 248-253.
- 67) J.J. Xu, H.Y. Cheung, and S.Q. Shi: Mechanical Properties of Titanium Hydride, Journal of Alloys and Compounds, 436 (2007) 82-85.
- 68) C.Q. Chen, S.X. Li, H. Zheng, L.B. Wang, and K. Lu: An Investigation on Structure, Deformation and Fracture of Hydrides in Titanium with a Large Range of Hydrogen Contents, Acta Materialia, 52 (12) (2004) 3697-3706.
- 69) 瀨瀬英之、谷山嘉啓、米津明生、長秀雄、小川武史、竹本幹男、中山元：チタン水素化物の力学特性と破壊、材料と環境、55 (2006) 205-211.

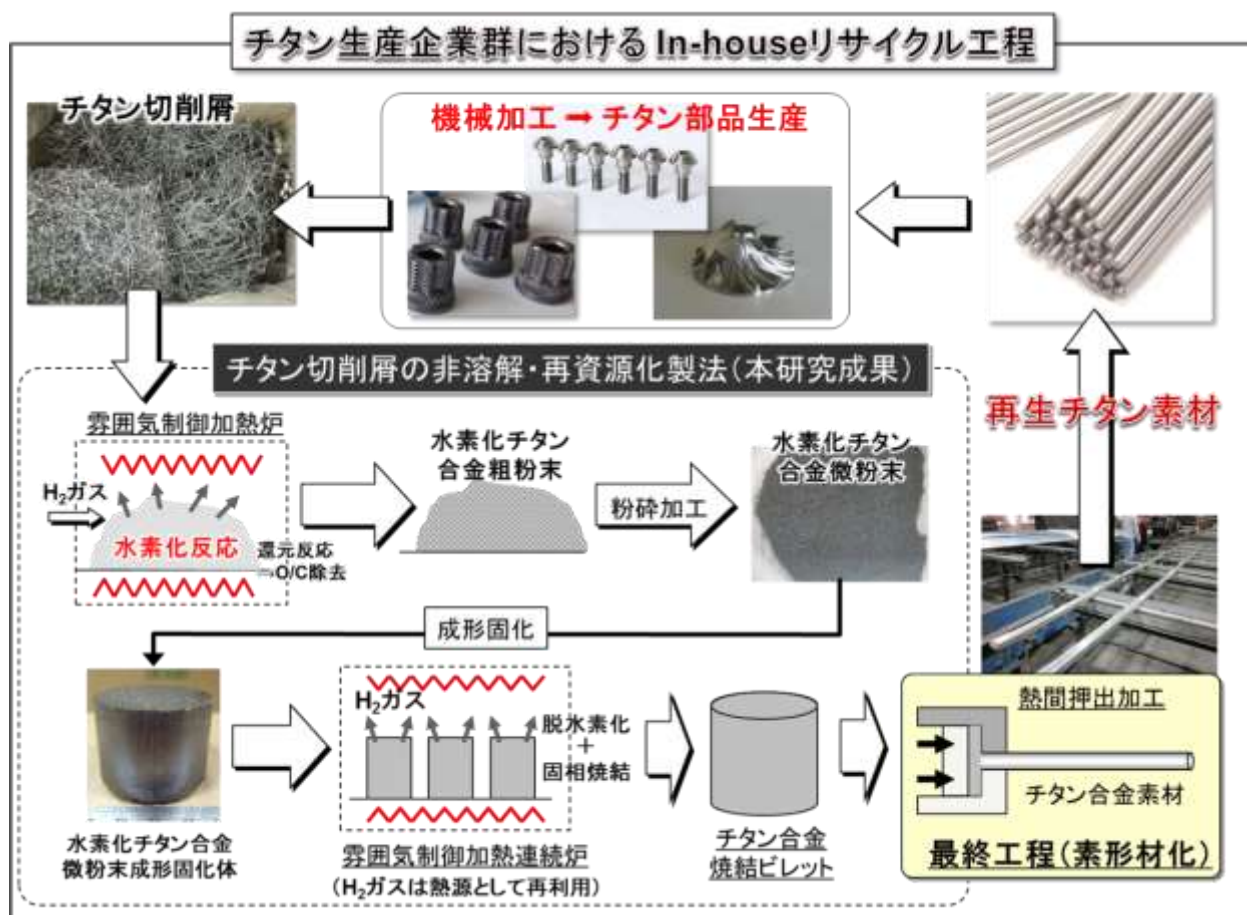
[研究概要図]

3K133002 水素を利用したチタン合金切削屑の高効率再資源化技術の実用化研究

国立大学法人大阪大学接合科学研究所 近藤勝義

目的 チタン切削屑を**再溶解せず**、直接素材として高歩留りで再生する
固相リサイクル技術と再生素材のスケールアップ製法の確立
 ⇒ 製造過程での**省エネ効果**とチタン部品使用時の**CO₂排出削減**

成果 ①チタン切削屑のリサイクル率; $\geq 95\%$
 ②再生チタン素材の強度・延性; 現行Ti-64パーズン材と同等
 ③スケールアップ Ti素材試作; 直径 $\Phi 20\text{mm}$ × 全長1m以上の棒材



[英文概要]

Study on Effective Recycling Process of Titanium Alloy Machined Chips by Using Hydrogen

Principal Investigator: Katsuyoshi KONDOH
Institution: Joining and Welding Research Institute, Osaka University
11-1 Mihogaoka, Ibaraki-City, Osaka 567-0047, JAPAN
Tel& Fax: +81-6-6879-4369
E-mail: kondoh@jwri.osaka-u.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Solid-state recycling process, Titanium machined chips, Hydrogen, Powder, Sintering, Mechanical properties

Titanium and its alloys are widely used in industrial fields because of their high specific strength, excellent corrosion resistance and biocompatibility. In particular, from a fuel efficiency improvement and CO₂ gas reduction points of view, titanium alloys are recently employed in aircraft components, combined with carbon fiber reinforced plastics. A high dimensional tolerance is strongly required in the components as well as high quality. Then the machined finish is necessary in the component production. When raw titanium (Ti) billets are machined, many metal ends occur and are recycled via the conventional re-melting process in vacuum. Only 30% of the wastes are possibly reused as raw materials in the process.

In this project, an advanced solid-state recycling process of machined Ti wastes was established to completely reuse them in recycled Ti materials fabrication via powder metallurgy technique. In particular, large chips with spiral structures were completely refined to fine Ti powders with hundreds μm diameter via grinding process after hydrogenation reaction of Ti chips. This is because titanium hydride (TiH₂) are brittle and easily crushed by ball-milling process to fine powders. The optimization of process parameters in the hydrogenation reaction, powder compaction, sintering with dehydrogenation, and extrusion were conducted to fabricate the recycled Ti-64 alloys. They indicated the same mechanical properties such as tensile strength, elongation, and fatigue stress as those of commercial virgin fiber Ti-64 alloys. In analysis on cold compaction behavior of TiH₂ brittle powders, a modified Cooper-Eaton model was applied to quantitatively evaluate their densification mechanism. According calculation results, a high density TiH₂ powder compact, which had a relative density of about 85% and no surface crack, was obtained by cold pressing.

Regarding a scale-up ability of recycled Ti alloys, from a view point of the statistical evaluation of their mechanical properties, tensile test on the recycled Ti specimens of 750 pieces was carried out. It was clarified they had a high reliability of tensile strength through quantitative analysis on their standard deviation.

In addition, a novel materials design for high strength and ductility Ti materials by a small addition of hydrogen was established. In general, hydrogen addition into metals causes a drastic decrease of their mechanical properties. In this group, however, less than 0.2~3 mass% hydrogen addition into α -Ti effectively formed $\langle 0001 \rangle$ fibre-texture causing significant increment of Young's modulus and yield strength, and also uniformly dispersed TiH_x compounds preventing deformation twins propagation, resulting a high elongation in tensile.