

平成24年度
環境研究総合推進費補助金 研究事業
総合研究報告書

使用済みインクカートリッジから回収されたインク廃液の再資源化技術の構築ーインク中のカーボンブラックを利用した安価な高強度チタン材の開発

(K2408,) K2331, K22014

平成25年3月

国立大学法人大阪大学 近藤勝義

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業
(平成22年度～平成24年度)

所 管 環境省

国庫補助金 58,181,000円

研究課題名 使用済みインクカートリッジから回収されたインク廃液の再資源化技術の構築ーインク中のカーボンブラックを利用した安価な高強度チタン材の開発

研究期間 平成22年6月1日～平成25年3月31日

代表研究者名 近藤勝義 (国立大学法人大阪大学接合科学研究所)

共同研究者名 梅田純子 (国立大学法人大阪大学接合科学研究所)

古月文志 (国立大学法人北海道大学大学院地球環境科学研究院)

環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要

・研究課題名=使用済みインクカートリッジから回収されたインク廃液の再資源化技術の構築－インク中のカーボンブラックを利用した安価な高強度チタン材の開発

・研究番号 =(K2408,)K2331, K22014

・国庫補助金精算所要額(円)=58,181,000

・研究期間(西暦)=2010-2013

・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)

・研究分担者名=梅田純子(国立大学法人大阪大学接合科学研究所),
古月文志(国立大学法人北海道大学大学院地球環境科学研究科)

・研究目的

2008年4月から国内初の取り組みである『インクカートリッジ里帰りプロジェクト』が始動したが、本事業では、そのリサイクル過程で回収した残留インクの再資源化を目的に、黒インク廃液に含まれるカーボンブラック(CB)粒子を高強度チタン材の出発原料として利用する革新的な製造プロセスを構築する。インク廃液中のCB粒子とチタンとの反応によってTiC粒子を合成し、その分散強化により廉価な純チタンにおいて高価な汎用チタン合金並みの高強度化を図る。その際、発癌性誘発の恐れがあるCB粒子を大気暴露せず、人体・環境への負荷なく安全にCB粒子を原料として利用できるといった利点がある。このように本提案では、世界的に見てもプリンター業界初のインク廃液の直接再資源化技術の構築に取り組むとともに、低級グレードの純チタ

ン材から高強度チタンを創製し、これまで価格の制約によりその大量使用が困難であった各種移動体（航空機・鉄道車両・自動車など）への本開発チタン材の適用を目指す。その結果、軽量効果による燃費向上（省エネ＝低コスト化）とCO₂ガス排出量の削減といった地球環境負荷の低減が期待できる。

・研究方法（字数制限なし）=黒インク廃液の再資源化に向けたインク溶液の成分調査と熱分解挙動解析を通じて、チタン粉末表面へのカーボンブラック（CB）粒子の均一被覆プロセスを確立する。本プロセスを利用して、CB粒子濃度が異なるインク溶液を用いて Ti-CB 複合粉末を作製し、それを一般の粉末冶金法である加圧焼結・熱間押出加工を経て作製したチタン材の強度が汎用チタン合金の特性を凌駕するためのCB粒子被覆量の適正範囲を抽出する。また、その際に本開発チタン材料の強化機構について古典強化理論（炭素固溶強化・炭化物生成による分散・複合強化など）を用いて定量的に解明する。さらに、企業が保有する量産用押出設備を用いて、開発材のスケールアップ化と特性バラツキ評価を中心に、実用化技術としての有用性を検証すると共に、本事業で提案・開発するリサイクル製法の製造工程への適用可能性を実証する。

・結果と考察=本研究では、主としてインク廃液を用いたCB粒子被覆チタン粉末の作製プロセスとその焼結固化材の強度特性評価、ならびにスケールアップ化に関する検討を行った。各課題に関する詳細を以下に記す。

（1）インク廃液を用いたチタン粉末表面へのCB粒子の均一付着法の確立

家庭用インクジェットプリンター専用インクカートリッジから回収した黒インク液（原液）に所定量の純水を加えた希釈インク液を準備した。次に、原料純チタン粉末と黒インク液を混合し、余分なインク液を除去するため、濾紙上に取り出して室温で静置した後、マッフル炉にて100℃で粉末を加熱・乾燥することで水分を除去した。インクには、液体成分の蒸発によるノズルの目詰まりを防止するため、多価アルコール類やピロリドン類といった有機系成分が含まれているが、焼結加熱過程で分解してガス成分を発生するため、事前に上

記の有機系成分を完全に除去する必要がある。そのため、示差熱重量分析を用いて溶液に含まれる有機成分の熱分解挙動を調査した。その結果、図1に示すように150°C付近から熱分解が始まり、約400°Cで完了することから本実験では事前の熱処理温度として600°Cを設定した。熱処理後のチタン粉末表面のSEM観察結果を図2に示す。チタン粉末表面は黒色を呈しており、CB粒子は凝集することなく粉末表面を均一に付着し、目的とするCB粒子被覆チタン複合粉末が得られた。

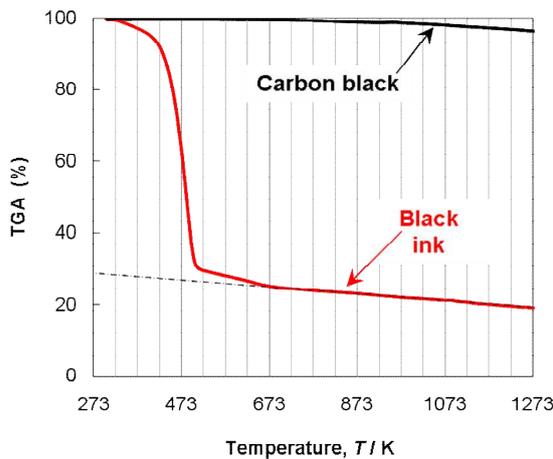


図1. 溶液中の有機系添加成分の示差熱量重量分析結果

子被覆チタン複合粉末が得られた。

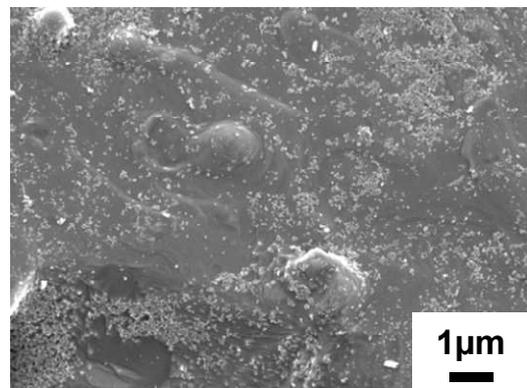


図2. 600°C熱処理後のチタン粉末表面のCB粒子の付着状況

このように従来の粉末冶金法により炭素系微粒子をチタン粉末と混合する際の課題である炭素粒子の飛散現象を抑制でき、人体・環境に対して安全なプロセスであるといえる。次に、この粉末を加熱すると、CB粒子とチタンとの固相反応により硬質なTiC粒子が生成し、それらがチタン素地中に分散することでチタン材の強度向上に寄与する。実際、焼結温度である800°Cにて加熱したCB粒子被覆チタン粉末のXRD回折結果を図3に示す。CB粒子を被覆した複合粉末にのみ、42°付近に炭化チタン(TiC)のピーク(41.988°)が検出されていることが確認できる。このTiCは、前

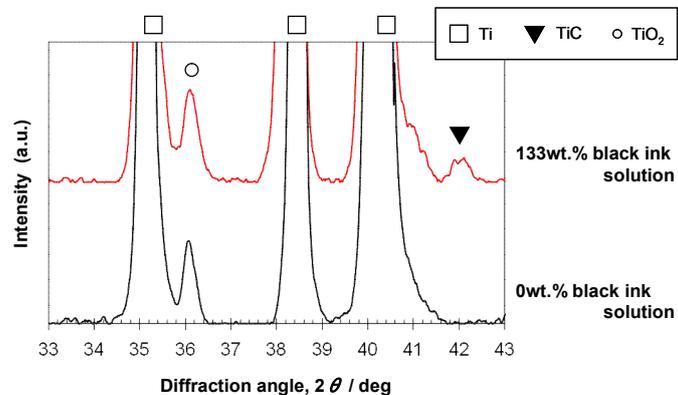


図3. 熱処理後のCB被覆Ti粉末におけるTiC生成

述の CB 粒子とチタン粉末の結合部分に生成しており、この反応生成物によって、チタン粉末表面に CB 粒子が固定されていると考えられる。従って、CB 粒子とチタン粉末とは化学的結合によって複合化されており、CB 粒子がチタン粉末表面から脱落・飛散する可能性は小さいといえる。以上より、本プロセスによれば、CB 微粉末の飛散という危険を伴うことなく、複合粉末を作製することが可能である。

(2) CB 粒子被覆純チタン粉末の焼結押出材の力学特性

CB 粒子の含有率が異なるインク溶液を用いて作製したチタン焼結押出材における 0.2% 耐力 (0.2%YS)、最大引張強さ (UTS) および破断伸び (Elongation) と炭素含有量の関係を図 4 に示す。0.2%YS および UTS において、炭素含有量との間に線形関係が確認できる。2.73at% 炭素を含む押出材の 0.2%YS および UTS を CB 粒子を含まない押出材の特性と比較すると、その増加率はそれぞれ 50% および 24% であり、特に 0.2%YS において顕著な強度増加が確認された。また、破断伸びに関しては、炭素含有量の増大に伴って減少傾向にあるものの、前者の押出材においても 18.7% を示しており、構造用材料として実用上問題のない高い延性を有している。なお、目標値である汎用チタン合金 Ti-6Al-4V 合金と同等以上の耐力 (750MPa) と破断伸び (15%) の発現に関して、同図に見るように引張耐力 (0.2%YS) は 837MPa、伸びは 18.7% といずれも目標特性を凌駕しており、CB 粒子を用いた廉価な本開発純チタン材により汎用チタン合金との代替が可能である。

(3) 量産設備を用いたスケールアップ素材の試作と特性評価

量産押出機 (最大押出荷重 1,800ton) を用いて幅 41mm、厚み 20mm、全長 3300~3500mm の押出素材 (2本) 試作した。押出材の先端部から 200mm は切除し、またヘタ部を除いた後端部から 200mm を除いた素材を健全部材 (約 3m) とした。その両端と中央部の 3 箇所を対象に、引張試験片を各 30 本 (計 90 本) 採取し、常温引張試験を行って引張強さ、0.2% 耐力、破断伸びをそれぞれ調査した。その結果を表 1 に示す。なお、酸素・炭素分析は各対象部位から採取した 2 試料の平均値を記載した。

表1 大型チタン素材の引張強度評価結果

	引張強さ (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	破断伸び (%)	酸素量 (mass%)	炭素量 (mass%)	
前方端部	平均値	1054	925	18.4	0.232	0.725
	max-min	14	17	1.9		
	標準偏差	3.63	3.88	0.47		
中央部	平均値	1061	936	17.7	0.229	0.727
	max-min	11	10	1.4		
	標準偏差	3.00	2.54	0.32		
後方端部	平均値	1066	943	17.0	0.231	0.726
	max-min	8	10	1.4		
	標準偏差	2.45	2.86	0.32		

先ず、炭素含有量に関して、3箇所採取した試料の間で顕著な差異がないことから、今回作製したCB粒子被覆チタン粉末に含まれるCB粒子量はほぼ一定で安定的に被覆処理が可能であるといえる。また酸素量に関しても顕著な差異は無く、また原料粉末の酸素含有量(0.21wt%)と比較しても著しい増加は見られないことから、製造過程での酸化現象は抑制されたと考えられうる。強度特性に関して、前方端部から中央部、後方端部に連れて強度は増大している。組織調査の結果、結晶粒径が徐々に小さくなっていることから前述の Hall-Petch 経験式からも判るように粒界での転位固着による強化機構が作用して引張強さ・耐力が増加したといえる。結晶粒径の変化に関しては、押出加工過程において粉末固化体ビレットの温度は初期の1050℃から時間経過とともに徐々に低下するため、低温での押出加工となることで結晶粒成長が抑制され、その結果、後方部に連れて結晶粒径が減少したといえる。実験室レベルで同一条件下にて作製した小型押出素材の特性(引張強さ 1015MPa, 0.2%耐力 932MPa, 破断伸び 18.2%)と比較して、いずれの部位における強度特性は遜色ない結果であった。さらに、標準偏差 σ ($\pm 3\sigma$) を考慮しても目標値である引張強さ 1000MPa 以上、耐力 750MPa 以上、破断伸び 15%以上は全て達成しており、今回試作した大型素材では、バラツキ評価の点においても量産素材と同等の特性を有しており、また量産設備での製造も可能であると結論付けられる。

・環境政策への貢献(字数制限無し)=(1)廃棄物の高度再資源化技術:
使用済みのインクカートリッジとトナーカートリッジの再資源化に際して発生するカーボンブラック粒子は、そのまま放置すると健康を阻害するといった問題がある。ゆえに、現在はメーカーの責任のもと、有償産廃処理を行っている。そこで、本研究事業で確立したカーボンブラック粒子の被覆プロセスを利用し、金属材料の強化用素原料として活用する。これにより人体への悪影響と廃棄処分に要するコストを抑え、かつ金属素材の高機能化に寄与できる新たな廃棄物の高度再資源化技術となり得る。(2)廃棄物を活用したレアメタルフリー・チタン材の創製プロセス:炭素系微粒子の被覆プロセスをチタンに適用することで、従来の高強度化技術では不可欠な添加元素であった希少金属(レアメタル)を一切使用することなく、カーボンブラック粒子によってチタン材の強度向上を実現できる。本技術によって、今後、航空機用部品、化学プラントや発電所用復水器向け配管などで使用されているチタン材の低コスト化と安定供給が可能となる。

・研究成果の実現可能性

前述の通り、インクカートリッジ里帰りプロジェクトの始動と共に、国内大手プリンター機器メーカー6社が使用済みカートリッジの回収機構を創設し、インク廃液の回収ルートは既に確立されている状況にある。つまり、対象とする廃棄物は安定的に確保・供給できる状況にある。また純チタン粉末は水素化・脱水素化製法により量産製造されている原料粉末である。このように出発原料となるチタン粉末とCB粒子を含む水溶液は、豊富に準備できている環境にある。他方、量産製法である粉末冶金プロセスを基調としていることから、本事業で開発したチタン製造法の実用化は可能であり、致命的な技術課題は存在しないと考えている。但し、量産化における要件は、インク廃液を使用してCB粒子をチタン粉末表面に被覆するプレーヤー(企業)を設定することである。適任者を検討する場合のポイントは、『安全性・品質の点で金属粉末の取扱い経験がある』ことと、『インク廃液の輸送費を最小限に抑える』ことである。前者の点では、粉末を成形固化する焼結部品メーカーよりも粉末製造

メーカーが好ましい。またインク廃液を回収する場所は、山梨県内、或いは東京都内であり、他方、チタン粉末製造メーカーは、神奈川県内と大阪府内である。従って、本成果を活用して実用化研究開発に移行する場合、インク廃液を神奈川県内のチタン粉末メーカーに供給した際のコスト試算を行い、現行品となる汎用チタン合金との比較を行い、価格面における本開発チタン材の優位性を示す必要がある。他方、本製法の波及効果として、インクカートリッジ廃液に比べて、年間で約 8,000～12,000 倍程度の CB 粒子が発生するトナーカートリッジのリサイクル過程において、本開発製法の適用によって大量に発生する残渣 CB 粒子の再資源化も可能であると考えられる。

・結論

プリンター機器メーカーにて回収された黒インク廃液の再資源化に向けた黒インク廃液の成分調査と熱分解挙動解析を通じて、チタン粉末表面へのカーボンブラック(CB)粒子の均一被覆プロセスを確立した。本プロセスを利用し、CB 粒子濃度が異なるインク溶液を用いて自動攪拌装置により Ti-CB 複合粉末を作製する技術を開発した。得られた複合粉末を加圧焼結・熱間押出加工を経て作製したチタン材の強度が汎用チタン合金の特性を凌駕するための CB 粒子被覆量の適正範囲を抽出すると共に、本チタン材料の強化機構を定量的に解明した。最後に、企業が保有する量産用押出設備を用いて素材のスケールアップ化と特性バラツキ評価を中心に、実用化技術としての有用性を検証すると共に、本事業で提案・開発するリサイクル製法の製造工程への適用可能性を実証した。回収した黒インク廃液の再資源化に向けた黒インク廃液の成分調査と熱分解挙動解析を通じて、チタン粉末表面へのカーボンブラック(CB)粒子の均一被覆プロセスを確立した。その際、CB 粒子とチタン素地との反応率が 90.2%以上を安定して得られることを確認した。TiC 本プロセスを利用して、CB 粒子濃度が異なるインク溶液を用いて Ti-CB 複合粉末を作製し、それを加圧焼結・熱間押出加工を経て作製したチタン材の強度が汎用チタン合金の特性を凌駕するための CB 粒子被覆量の適正範囲を抽出すると共に、本チタン材料の強化機構を定量的に解明し

た. 最後に, 企業が保有する量産用押出設備を用いて素材のスケールアップ化と特性バラツキ評価を中心に, 実用化技術としての有用性を検証すると共に, 本事業で提案・開発するリサイクル製法の製造工程への適用可能性を実証した.

1. 研究背景と目的

精密機器の一つであるインクジェットプリンターには、ノズル部でのマイクロバブル制御によるインク噴射法といった日本固有の高い技術が搭載されており、印字に関する品質と印刷処理能力は世界的にもトップレベルである。しかもプリンターの価格低下の効果もあり、一般家庭においてもインクジェットプリンターは広く利用されている。その際、使用済みインクカートリッジは消耗品として位置付けられているが、そこには再利用可能な IC 基板やプラスチックケースが含まれている。そこで、2008 年 4 月に国内で初めての取り組みとして、『インクカートリッジ里帰りプロジェクト』が始動した[1]。本プロジェクトは、電気量販店等で各プリンター機器メーカーが独自に行っている回収に加えて、国内大手プリンター機器メーカー 6 社が共同で、家庭用インクジェットプリンターの使用済みインクカートリッジを回収するというものである。回収された使用済みカートリッジは分解・分別され、新たなインクカートリッジケースやプラスチックコンテナ、建材等として再生されるため、本プロジェクトの推進により省資源化が期待できる[1, 2]。

本プロジェクトにおける使用済みインクカートリッジのマテリアルフローを図 1.1 に示す。インクカートリッジを構成する部品の内、インク吸収体 (Ink absorbers) は吸収体加工業者 (Disposal service) に送られ、さらに、リサイクルのための加工処理が施される。吸収体加工業者での処理工程を図 1.2 に示す。インク吸収体は、そこに含まれる残インク (Remained ink) を分離した後、他の廃プラスチック材 (Waste plastics) と混合・成型され、例えば、同図の写真に示すような擬木 (Imitation tree) 等として再生される。一方、カートリッジ内のインク吸収体から分離された残インク溶液に関して、現状では有効な再資源化手法が確立されていないため、再利用されることなく焼却処理されており、その処理において少なからず環境負荷が発生している。

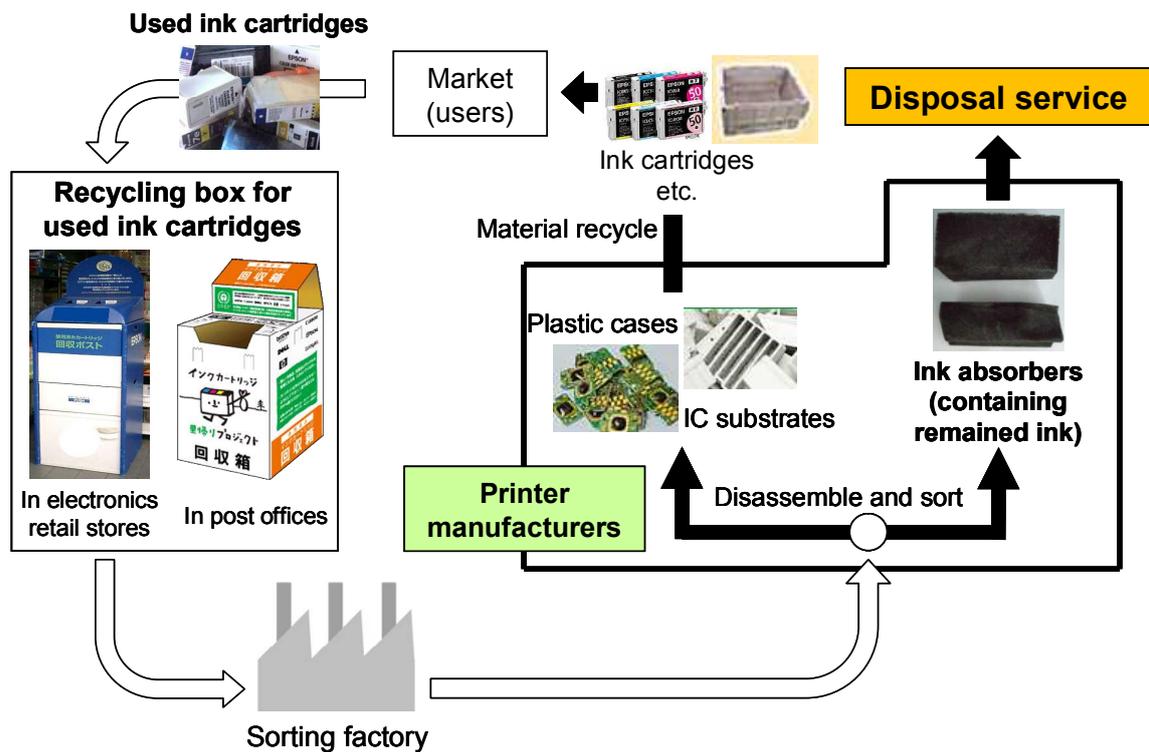


図 1.1 使用済みインクカートリッジのマテリアルフロー

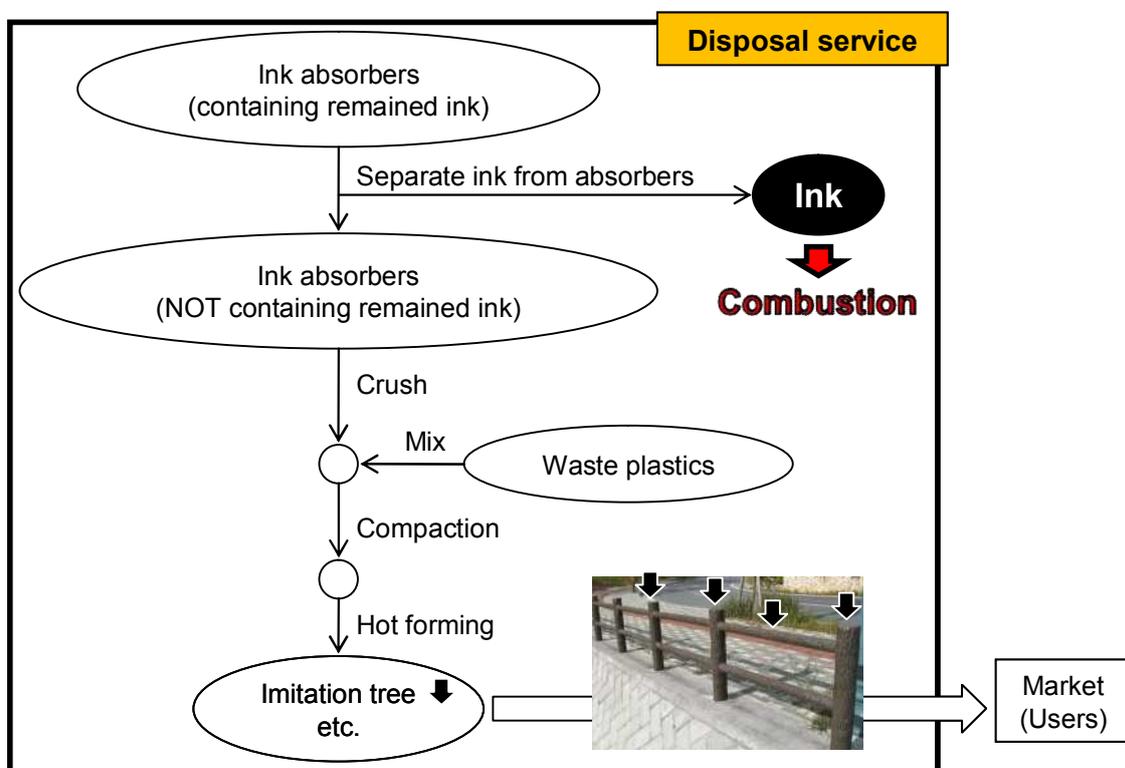


図 1.2 インク吸収体のリサイクル工程模式図

ある国内大手プリンター機器メーカーにおける 2009 年に回収したインクカートリッジから抽出した黒色残インクを焼却処理する際に消費されるエネルギーおよび排出される二酸化炭素量を算出すると、それぞれ年間で 5100 MJ の燃焼エネルギーと、0.4 ton の CO₂ ガスの排出となる。これらの値が、ある一社のカートリッジ回収量から計算したものであることと、他社を含めた今後の使用済みインクカートリッジの回収予測が増加傾向にあることを踏まえると、将来的にこれらの数値が増大することは明らかである。よって、残インクのうち、少なくとも黒色残インクを再資源化することができれば、焼却時の消費エネルギーおよび CO₂ ガス排出量の削減に貢献し、環境負荷を軽減した状態において使用済みインクカートリッジのリサイクルを促進できると考えられる。

他方、黒インクは、色材であるカーボンブラック（Carbon black, 以下 CB）の均一単分散状態が実現された水溶液であるといえる。加えて本リサイクルにおいては、前出の図 1.1 に示した使用済みインクカートリッジのマテリアルフローによれば、各プリンター機器メーカーで分解されるまでの過程において、インクカートリッジ内に異物等が混入する可能性は極めて低いと考えられる。よって、本リサイクルから回収される黒色残インクは、廃棄物でありながらも、一定の品質が保証された高品質の CB 単分散水溶液といえる。また、色材の CB は平均粒子径が 86nm 程度であり、カーボンナノチューブ[3]に代表される炭素系ナノ材料の一つである。

炭素系ナノ材料は強度や反応性、電気・熱特性に優れることから、金属や樹脂、セラミックスに添加・分散することで、母材の高機能化を図る研究が幅広く進められている[4-7]。特に、金属との複合化の際には粉末冶金法などの手法が用いられるが、その際の問題として、炭素系ナノ材料間に生じるファンデルワールス引力によって、容易に凝集体を形成してしまうことが挙げられる。この凝集体は、複合材料中に偏在して材料欠陥となり、力学特性を低下させる要因となる[8]。こ

のような炭素系ナノ材料の凝集緩和・均一分散法については種々の検討がなされているが[9-11]，その中でも界面活性剤を利用し，水溶液中で炭素系ナノ材料を均一単分散させる湿式プロセスが効果的であるとの報告がある[8, 12]．CBに関しても，同様の方法を用いて作製したチタン基複合材料において，例えば，図 1.3 に示すような市販の CB 粒子を出発原料とし，界面活性剤を含む水溶液中に均一分散した後，純チタン粉末を浸漬してその表面に CB 粒子を付着させ，さらに焼結・熱間押出加工を施すことで複合材料を作製した．

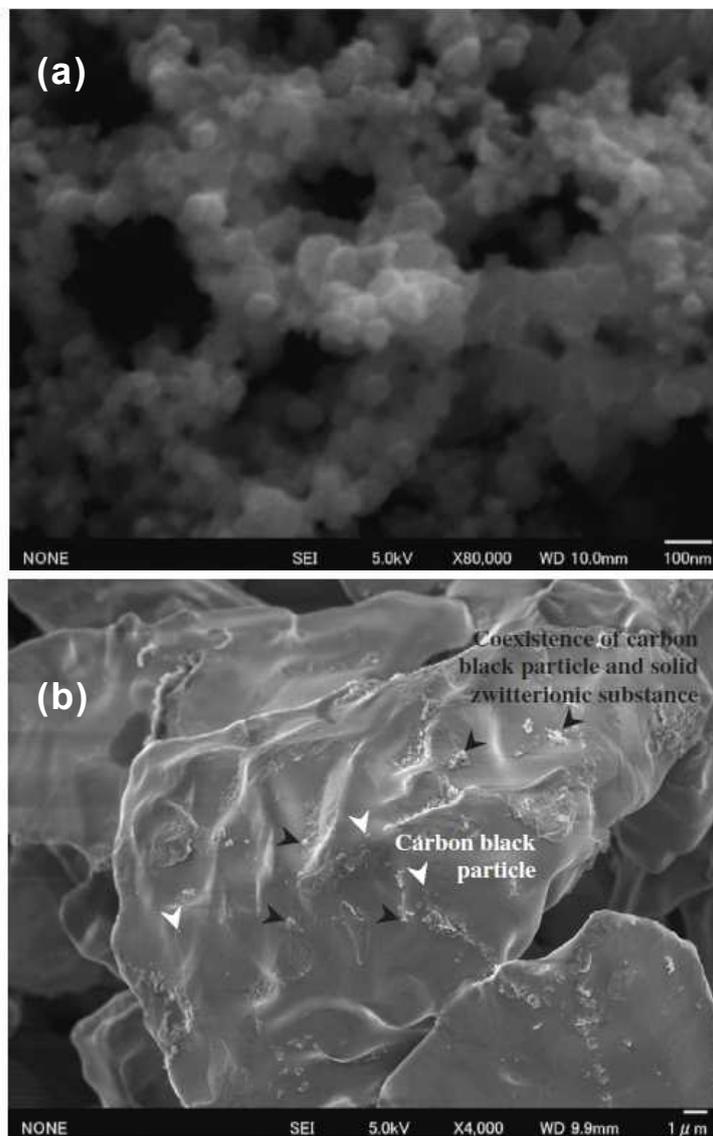


図 1.3 走査型電子顕微鏡による(a)カーボンブラック
CB 粒子と(b)純チタン粉末の外観観察結果

この素材から試験片を採取し、常温において引張試験を実施した結果、図 1.4 および表 1.1 に示すように引張強さ・耐力の両方において著しい増加が確認されている[13]。このように、黒インク廃液中に含まれる CB と同等のナノカーボン原料粉末を用いた模擬的な事前研究において、チタン中への炭素原子の固溶強化と、チタンとの反応による TiC ナノ粒子の合成とその分散強化の 2 つの機構によるチタンの高強度化を確認している。

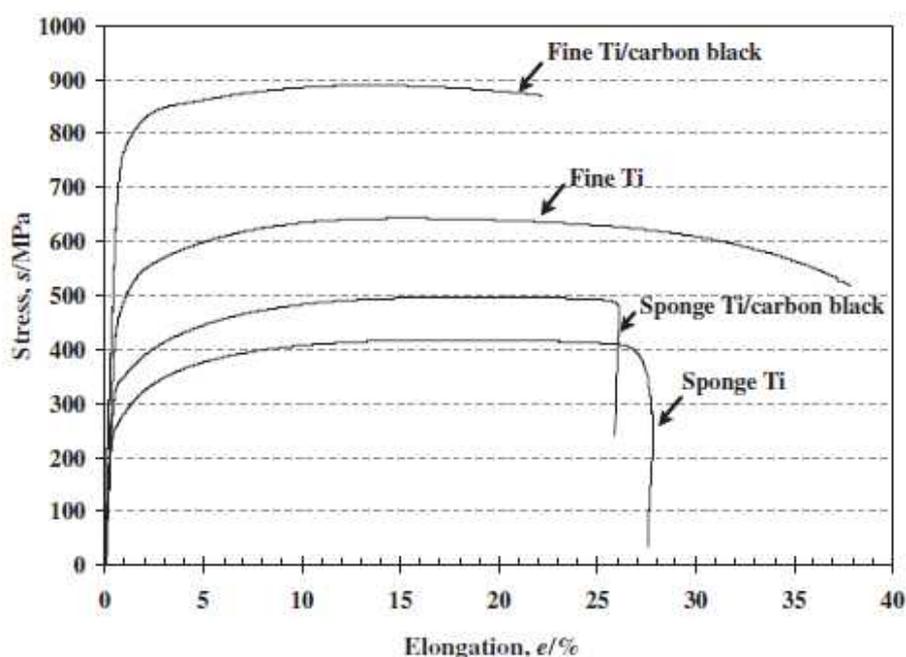


図 1.4 CB 粒子分散チタン複合材料の引張試験結果（応力-歪線図）

表 1.1 CB 粒子分散チタン複合材料の各種特性比較結果

Samples	Grain size μm	TiC size μm	Relative density (%)	YS MPa	TS MPa	e_f %
Sponge Ti	5.0	—	99.6	247	412	25.4
Sponge/TiC	7.1	1.8	99.6	317	479	23.4
Fine Ti	4.1	—	99.8	453	647	37.3
Fine Ti/TiC	5.3	3.0	99.8	744	878	29.3
Ti-6Al-4V	—	—	—	800-1100	900-1200	13-16

したがって、分散材として CB を用いる場合であれば、前述の使用済みインクカートリッジから回収した黒色残インクを CB 単分散水溶液として利用できると考えられる。黒インクであれば、CB の単分散状態は保証されているため、別途、界面活性剤を準備する必要はない。また本来、廃棄物であるため、複合化のコスト的にも削減効果が期待できる。このように黒インクを再資源化することができれば、使用済みインクカートリッジのリサイクルにおける環境負荷の低減だけでなく、素形材産業の発展にも寄与できると考えられる。

さらに、メーカー毎にインクの配合成分は異なる（例えば CB 量は 1～5 wt%）が、使用される CB 粒子は全社とも同一規格品（平均粒子径 60～110 ナノメートルの親水性カーボン）である。ゆえに、本研究で提案する CB とチタンの固相反応による TiC ナノ粒子の合成技術を実現するには、回収インクの品質管理（CB 粒子の適正濃度管理と凝集緩和による均一分散）、チタン表面への CB 粒子の均一塗布および固相反応条件の適正化を全て実証する必要がある。これらの課題を遂行した上でインク廃液を用いた TiC ナノ粒子の合成による安価な純チタンの高強度化を検証する。

以上のことから、黒インクを利用した金属-CB 複合化プロセスの可能性を検証することは、循環型社会の形成を目指す上で、大きな意味を持っているといえる。また、この複合化が母材金属に及ぼす影響を調査し、その機構を解明することは、得られた複合材料の普及も視野に入れたリサイクルプロセスを構築する上で、欠くことのできない基礎・基盤要素であるといえる。

そこで、本研究事業では、CNT と同じ炭素系ナノ粒子である CB 粒子がインクに含まれていることに着目し、インク廃液中の CB 粒子とチタンとの反応によって TiC 粒子を合成し、その分散強化により安価な純チタンにおいて高級なチタン合金並みの高強度化を図る。また蒸留水希釈法による濃縮されたインク廃液における CB 粒子の適正量（濃度）管理とその凝集緩和条件の最適化を試みる。その際、発癌性誘発

の恐れがある CB 粒子を大気暴露せず、人体・環境への負荷なく安全に CB 粒子を原料として利用できるといった利点がある。以上のように本提案では、世界的に見てもプリンター業界初のインク廃液の直接再資源化技術の構築に取り組むとともに、低級グレードの純チタン材から高強度チタンを創製し、これまで価格の制約によりその大量使用が困難であった各種移動体（航空機・鉄道車両・自動車など）への展開を目指す。その結果、軽量効果による燃費向上（省エネ＝低コスト化）と CO₂ ガス排出量の削減といった地球環境負荷の低減が期待できる。

ここでは、CB 複合化の母材金属として、軽量材料の一つであるチタンを選択する。チタン材料は、軽量・高強度・高耐食性といった特徴 [14] から、航空機産業や自動車産業をはじめとする様々な分野で採用されているが、そのほとんどは Ti-6Al-4V に代表されるチタン合金である [15, 16]。チタン合金は強度や靱性に優れる反面、精錬プロセスにおける膨大なエネルギー消費や、V, Mo, Nb などのレアメタルを含むことから、コストの増加は避けられない。また、レアメタルに関しては安定供給に対する不安もあり、今後もこれらの元素に依存していくことは資源戦略として現実的ではない。

そこで、本研究では、ユビキタス元素の一つである炭素の有効利用について検討する。炭素源には使用済みインクカートリッジから回収した黒色残インクを用いると同時に、これを CB 単分散水溶液として利用し、粉末冶金法によって CB 分散純チタン基複合材料を作製する。これにより高強度チタン材を開発することで黒インク廃液の再資源化技術の基盤構築を目指す。具体的には、本複合化プロセスによって作製した Ti-CB 複合粉末を固化成型し、熱間押出加工を施すことで Ti-CB 複合粉末押出材を作製する。得られた押出材に対して、組織構造および力学特性調査を実施し、それらの結果から本複合材料の力学特性向上に寄与している強化機構を明らかにする。以上により、本複合化プロセスの有効性を検証し、本法を使用済みインクカートリッジから回

収された黒色残インクの有効再資源化手法として提案する。

平成 22 年度においては、先ず、回収した黒インク廃液の再資源化に向けた黒インク廃液の成分調査と熱分解挙動解析を行うことで、これまでに適用してきた金属粉末表面へのナノカーボン粒子の被覆プロセスの適用性を検討する。その上で CB 粒子の均一・安定分散法およびチタン粉末表面への被覆プロセスの確立を目指す。

平成 23 年度においては、昨年度に確立した黒インク溶液を用いたチタン粉末表面への CB 粒子の均一プロセスを利用し、CB 粒子濃度が異なるインク溶液を用いて Ti-CB 複合粉末を作製し、それを固相温度域で加圧焼結・熱間押出加工により緻密化することで素形材を作製する。その強度特性が汎用チタン合金の特性を凌駕するための CB 粒子被覆量の適正範囲を抽出すると共に、本チタン材料の強化機構を定量的に解明する。

平成 24 年度においては、過去 2 年間の研究成果に基づき、素材のスケールアップ化と特性バラツキ評価を中心に、実用化技術としての有用性を検証する。カーボンブラック被覆チタン粉末の成形固化において、緻密化の観点から温間成形プレスによる長尺ビレットの作製方法を検討するとともに、協力企業での量産設備を使用した熱間押出加工による大型棒状素材の試作ならびに各種特性評価を実施し、本事業で提案・開発するリサイクル製法の有効性および製造工程への適用可能性について検証する。

2. インク廃液の再資源化プロセス

図 2.1 に示すフローチャートに基づき，家庭用インクジェットプリンター用のインクカートリッジに含まれる黒インク液を利用し，湿式プロセスによって純チタン粉末表面に CB 粒子を被覆した Ti-CB 複合粉末の作製手順を説明する．

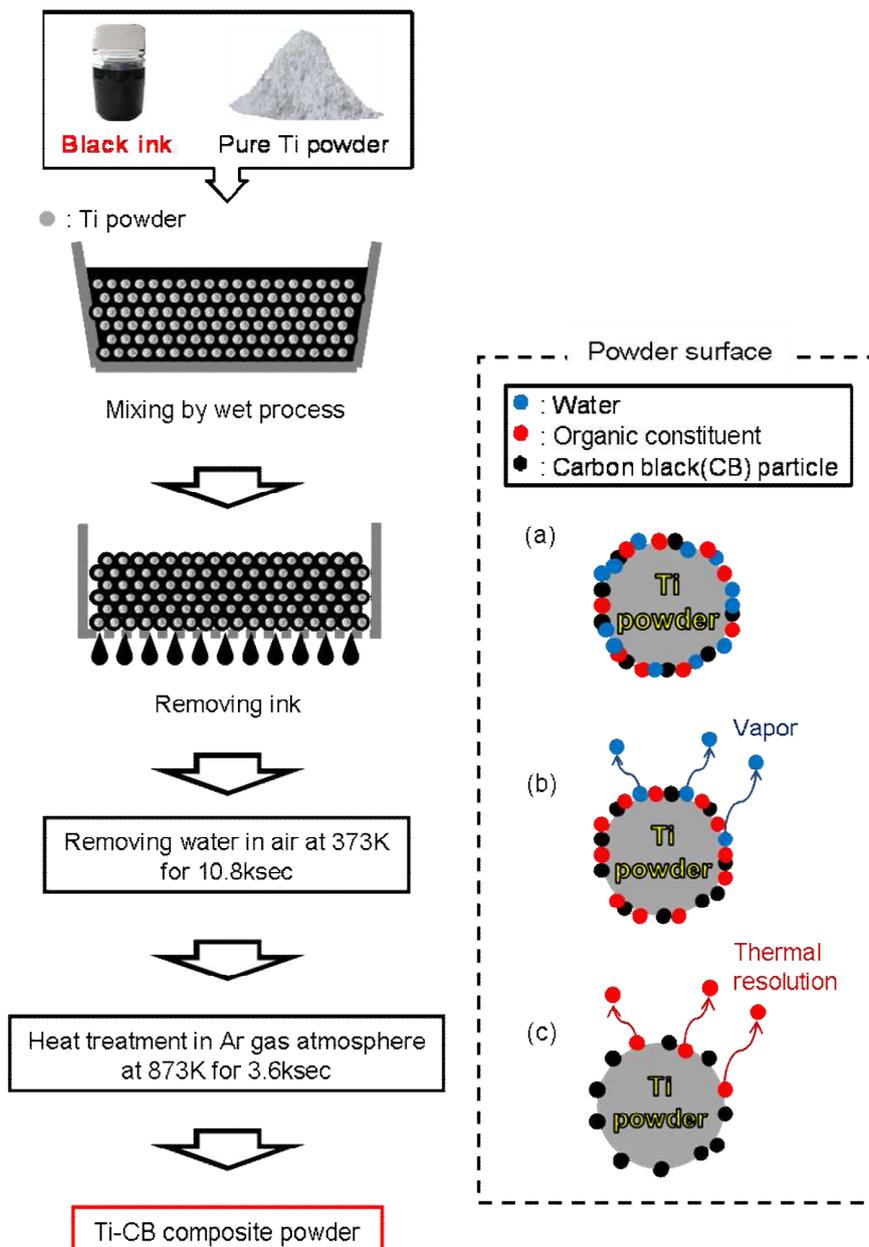


図 2.1 黒インク溶液を用いた CB 粒子被覆チタン複合粉末の作製手順

まず、市販されている家庭用インクジェットプリンター用黒インクの組成例を表 2.1 に示す。このように黒インク中には、炭素の微粒子で構成された黒色顔料である CB が含まれている。

表 2.1 インクジェットプリンター用黒インク溶液の主要成分

Preparation	% by weight
Carbon black	1-5
Triethylene glycol monobutyl ether	1-5
Organic constituent	10-15
Glycerols	10-15
Water	Bal.

本研究に用いた黒インク溶液中に存在する CB 粒子の SEM 観察結果を図 2.2 に示す。CB 粒子は、構造的には炭素の 6 員環が 30~40 個結合した平面状の多環縮合体を最小単位とし、これが数千個集まって形成された粒子が、さらに何個か集まってストラクチャーを形成した集合体である[1]。

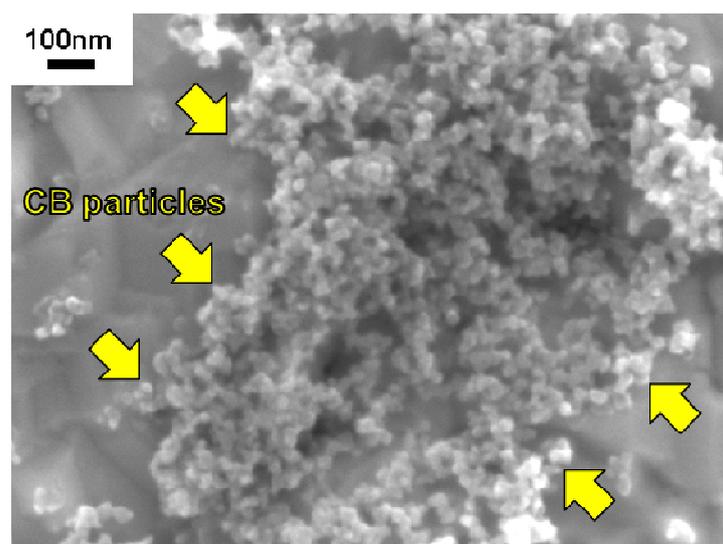


図 2.2 黒インク溶液に含まれる CB 粒子の外観観察結果

本研究では、黒インク中に分散した CB 粒子を湿式プロセスによって純チタン粉末表面に被覆する。その際、溶媒である水、および品質保持の目的から黒インク中に含まれている有機系成分も粉末表面に付着し、模式的には図 2.1(a)に示したような状態を形成していると考えられる。水成分は 100°C 程度の乾燥工程によって除去することができるが、有機系成分は粉末表面に残存したままである。

原料粉末には、純度 99.46%、平均粒径 $28\ \mu\text{m}$ の純チタン粉末 (TC-450: トーホーテック株式会社製)、CB 分散液には、家庭用インクジェットプリンター用のインクカートリッジ (例えば、インクタンク BCI-3eBK ブラック: キヤノン株式会社製) から取り出した黒インク液 (以下、原液と称する) を用意した。純チタン粉末への CB 被覆量は黒インク液の CB 濃度に依存すると考えられる。そこで、上記の原液に所定量の純水を加えた希釈インク液、および原液を 353K に加熱し水分を蒸発させて得られる高濃度インク液を準備した。

次に、原料純チタン粉末と黒インク液を混合し、余分なインク液を除去するため、濾紙上に取り出して室温で 21.6ksec 静置した。なお、本実験では、湿式プロセスによって純チタン粉末表面への CB 被覆を行っていることから、インク中の水分によるチタン粉末の表面酸化現象が考えられる。そこで、表面酸化が純チタンの力学特性に及ぼす影響を除去するため、各種特性評価の基準材料として、原料チタン粉末と純水 (黒インク液濃度: 0wt.%) を混合した粉末も同様の方法で作製した。続いて、粉末に付着した水分を除去するため、定温乾燥器 (DX301: ヤマト科学株式会社製) を用いて温度 373K で保持時間 10.8ksec の乾燥を行った。

インクジェットプリンター用のインクには、液体成分の蒸発によるノズルの目詰まりを防止するため、多価アルコール類やピロリドン類といった有機系成分が含まれている [1]。このような有機系成分は、後の粉末固化成型工程において、加熱により分解し、ガス化することで、チタン粉末間の冶金的結合を阻害すると共に、材料内部に空隙欠陥を

形成する。従って、良好な材料を得るためには、固化成型工程の前に有機系成分を完全に除去しておく必要がある。そこで、熱分解によってこの成分を除去するため、示差熱重量分析 (DTG-60: 島津製作所製) によりその熱分解特性を調査した。測定用試料には、373K での乾燥によって水分を除去し、ペースト状になった原液を用意した。これをアルミナカップに入れ、標準試料 Al_2O_3 、昇温速度 10K/min として Ar 雰囲気中で分析を行った。ここで、試験装置の雰囲気制御の不完全性を考慮し、熱分解完了温度は、試料の重量減少率が一定となる温度とした。また、この結果を基準として数種の温度条件を設定し、乾燥後の粉末に対して、実際に熱処理を施すことで、有機系成分の熱分解挙動を確認した。これらの結果に基づき、乾燥後の粉末に対する熱処理温度を 873K に決定した。そこで、熱処理工程では、横型雰囲気管状炉 (ARF-2-500: アサヒ理化製作所製) を用いて、温度 873K、保持時間 3.6ksec、Ar ガス流量 2.0L/min の条件の下で熱処理を行った。熱処理後の粉末においては、図 2.1(c) の模式図に示すように、CB 粒子のみがチタン粉末表面に均一被覆された状態が形成される。この状態の粉末を、Ti-CB 複合粉末 (Ti-CB composite powder) と称する。複合粉末においては、有機系成分は除去されているため、炭素源となり得るのは、被覆した CB のみと考えられる。よって、複合粉末に対して炭素量分析を行うことで、純チタン粉末への CB 被覆量を調査した。ここで、本研究において注目しているのは、純チタンの力学特性に及ぼす CB (炭素) の影響であるが、同様にチタンの力学特性に影響を及ぼす酸素および窒素[2]についても理解する必要がある。

そこで、両元素の含有量分析を行い、その結果に基づいて、実験データに補正を加えることで炭素の影響のみを抽出した。複合粉末表面の CB 被覆状態は、走査型電子顕微鏡 (SEM, Scanning Electron Microscope, JSM-6500F: 日本電子製) により観察した。Ti-CB 複合粉末の表面外観に対する SEM 観察結果の一例を **図 2.3** に示す。CB 粒子は凝集することなく、チタン粉末表面を被覆する形で存在しており、

上述した製法により目的とする Ti-CB 複合粉末が得られることを確認した。

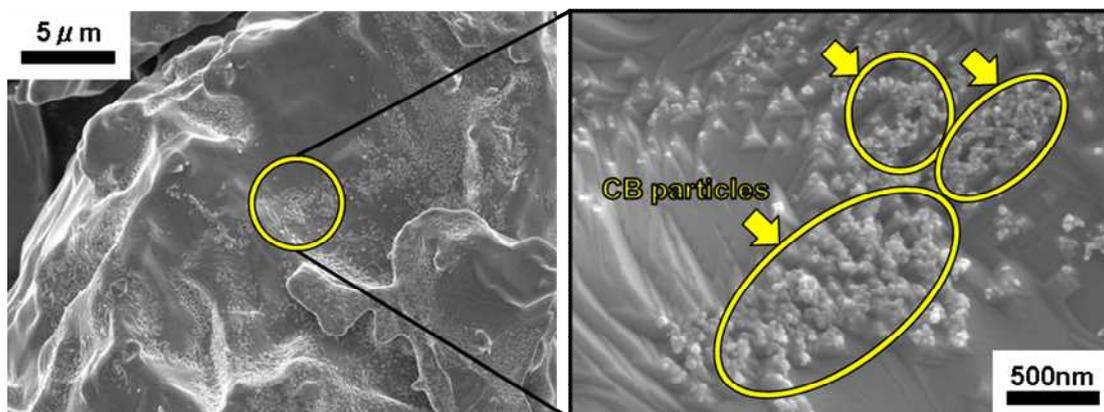


図 2.3 走査型電子顕微鏡による CB 粒子被覆チタン粉末の表面観察結果

3. チタン素形材の作製および特性評価

前章にて述べた方法により作製した CB 粒子被覆純チタン複合粉末（以下、Ti-CB 複合粉末と記す）について、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて粉末表面での CB 粒子の分散状況に関する調査・解析の結果、CB 粒子は凝集することなくチタン粉末表面を均一に被覆しており、また局所的な濃化領域もないことを確認した。そこで、Ti-CB 複合粉末を適切な熱履歴のもと成形・固化することでバルク状チタン素形材とした。具体的には、放電プラズマ焼結法 (SPS, Spark Plasma Sintering) によりチタンの融点を下回る固相温度域で成形・固化した。本法では、通電加熱時に一定の圧力を負荷することで、固相温度で焼結を行うにも関わらず、高密度の焼結体を得られるという利点がある。ここで用いた装置は、図 3.1 に示すような放電プラズマ焼結装置 (SPS-1030S : SPS シンテックス製) である。試料粉末を内径 $\phi 42\text{mm}$ のカーボンコンテナに充填し、上下方向からカーボンパンチを介して加圧・加熱を施す。その際、コンテナおよびパンチを構成するカーボンとチタンとの反応によって TiC が生成する[4, 5]。この現象による、焼結中のチタンとカーボンコンテナとの固着を防ぐため、コンテナ内壁には離型剤としてボロンナイトライド (BN) スプレー (Whity Release : オーデック製) を塗布した。同様の理由から、カーボンパンチと試料粉末の間にはグラファイト製のシートを挟み、チタン粉末との固着を防止した。充填が完了したコンテナは、高温時の保温性を確保するためにカーボンフェルトを巻き、焼結装置のチャンバー内にセットした。カーボンコンテナには熱電対挿入用の穴が設けられており、温度測定用の熱電対 (K-type : アルメル - クロメル) によってコンテナ内部の温度を監視することで焼結温度を目標温度範囲内に制御した。放電プラズマ焼結は真空中で行うため、チャンバー内圧が約 6Pa になるまで排気を行い、真空排気完了後に上下方向からカーボンパンチを經由して試料に荷重をかけ、14MPa の圧力を負荷した後、20K/min の昇温速度で 1073K まで加熱した。焼結温度が 1073K に到達すると同時に焼結圧力

を 30MPa とし， その状態で 30min 焼結を行った． 本焼結過程における温度および圧力条件を図 3.2 に示す． 焼結終了後は， チャンバー内を真空に保持した状態で試料を炉内で保持し， 温度が 100℃以下まで低下した後， チャンバーから取り出した．

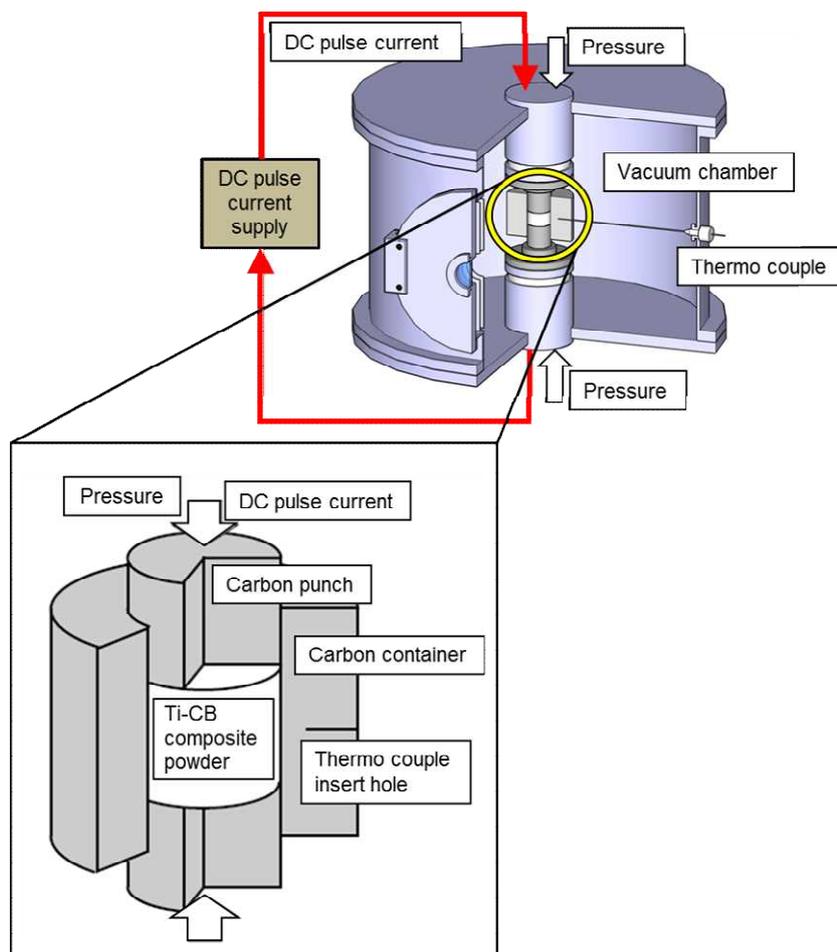


図 3.1 放電プラズマ焼結装置の内部模式図

放電プラズマ焼結法においては， 焼結温度が純チタンの融点を下回る 1073K での固相プロセスであるため， 完全な緻密化（相対密度 100%）は困難であると考えられる． そこで， 放電プラズマ焼結法によって固化成型された円柱状焼結体に対して， 汎用熱間加工技術である押出加工を適用し， 緻密な押出材を作製した． 熱間押出加工によって密度が向上することに加え， 旧粉末粒界の結合性も向上することから，

靱性の増加が期待できる。SPS 法により得られた粉末焼結ビレット体は赤外線ゴールドイメージ炉（RHL-P610C：ULVAC 製）を用いて、Ar 雰囲気中にて昇温速度 2K/sec の条件で 1273K まで加熱し、その温度にて 180sec 保持した後、2000kN 油圧駆動式成形機（SHP-200-450：柴山機械製）により直ちに熱間押出加工を施した。ダイス、パンチ、および押出用コンテナは、ビレット表面との摩擦を軽減するため、それぞれの金型治具の表面に潤滑油を適量塗布した後、マッフル炉（FO810：ヤマト科学株式会社製）で 673K まで予備加熱したものを使用した。なお、押出比は 37.7（コンテナ内径 ϕ 43mm、ダイス径 ϕ 7mm）、押出ラム速度は 3mm/sec とした。Ti-CB 複合粉末押出材における炭素含有量は、炭素・硫黄分析装置（CS-200：LECO ジャパン株式会社製）を使用して測定した。また、酸素および窒素含有量は、酸素・窒素同時分析装置（TC-300：LECO ジャパン株式会社製）を用いて測定した。

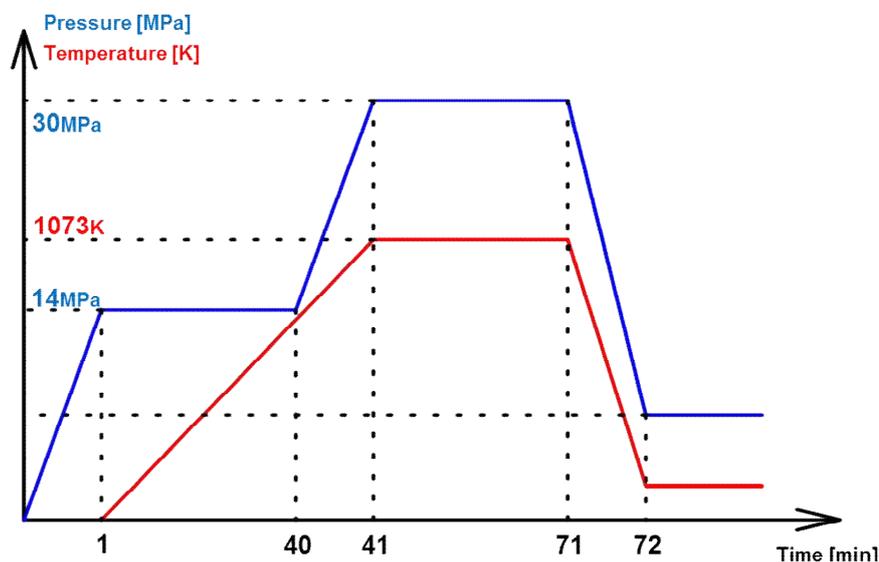


図 3.2 本研究で用いた SPS 工程での温度・加圧力の付加条件

作製したチタン素材の組織構造解析法および結晶粒径の測定方法について以下に述べる。まず、観察対象試料であるチタン押出材を樹脂埋め（SIMPLIMENT1000：BUEHLER 製）した後、エメリー研磨紙

(#4000)を用いて研磨し、アルミナ研磨液(アルミナ粒子径:0.05 μ m)を使用してバフ研磨を施すことにより鏡面仕上げを行った。その後にチタン用腐食液(水:フッ化水素:硝酸=100:1:5)を用いて化学エッチング処理を行った。光学顕微鏡(OM, Optical Microscope)観察には偏光顕微鏡(BX-51P:OLYMPUS製)を、走査型電子顕微鏡観察にはJSM-6500Fをそれぞれ使用した。また、エネルギー分散型X線分光(EDS, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, JED-2300:日本電子製)による分析およびX線回折装置(XRD, X-ray Diffraction, XRD-6100:島津製作所製)による組織構造解析を行った。押出方向に対する組織観察面の位置を図3.3に示す。

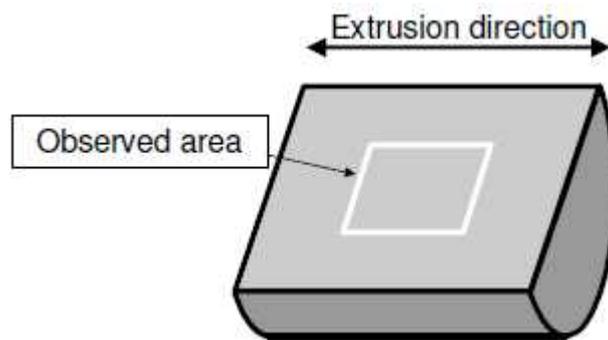


図 3.3 チタン粉末押出材における組織観察領域

素地を構成するチタンの平均結晶粒径の測定手順に関して、図3.4に基づいて説明する。まず、光学顕微鏡観察による組織写真を印刷し、トレーシングペーパーを重ねて油性マーカーで結晶粒界を写し取る。その後、粒界はスキャナーを用いてコンピュータへ読み込み、ソフトウェア(Image Pro Plus 4.0J)により粒径を測定した。ソフトウェア上での処理は、スキャナーより得られた画像データをもとにコントラストを読み取ることで、油性マーカーで描かれたラインを認識する。ラインは結晶粒界を写し取ったものであるため、ラインで囲まれた部分は明るいオブジェクトとして検知され、オブジェクトの面積が算出される。面積が算出されるオブジェクトの数は試料によって異なるが、データの信頼性の観点から概ね100以上の結晶粒からデータを取り、

その平均値をもって平均結晶粒径としている。結晶粒径は金属の結晶が球体であると仮定した上で、算出されたデータはその最大断面積であるとし、結晶粒径はその直径として計算した。また、チタンは常温で六方最密構造 (hcp) を有することから、塑性変形時のすべり面は底面すべりが支配的である[6]。このため、結晶方位がある一定の方向に偏析すると、チタン材において変形挙動や力学特性に異方性が生じる[7]。そこで、SEM-EBSP 解析により、純チタンと CB の複合化が、その複合粉末押出材の集合組織に及ぼす影響を調査した。後方散乱電子線回折パターン (EBSP, Electron Backscatter Diffraction Pattern) 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、鮮明な観察像を得ることができない。そのため、SEM-EBSP 観察用試料に対して、SEM 観察用試料と同様の機械研磨による鏡面仕上げを行った後、観察前の最終処理として電解研磨を行うことで上記の加工層を除去した。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け出し、金属イオン層を形成する。通常、研磨対象試料表面は凹凸形状を有しており、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が進み、加工層のない平滑な研磨面が得られる。電解研磨は、直流電源電圧を 50V に設定し、スターラーを使用して電解液を攪拌しつつ、約 90 秒間通電するという条件で行った。通電が終了した試料は、電解研磨によって現れた鏡面が電解液によって腐食されることを防ぐため、直ちに電解液から取り出しエタノールにて洗浄を行った。その際、参考文献[8]に記載の適切なチタン用電解研磨液 (酢酸 : 95%, 過塩素酸 : 5%) を選んだ。本測定に使用した SEM-EBSP システムは JSM-6500F、使用アプリケーションは TSL OIM Data Collection 5.31 (株式会社 TSL ソリューションズ製) および TSL OIM Analysis 5.31 (同社製) である。なお、試料の観察方向を図 3.5 に示す。

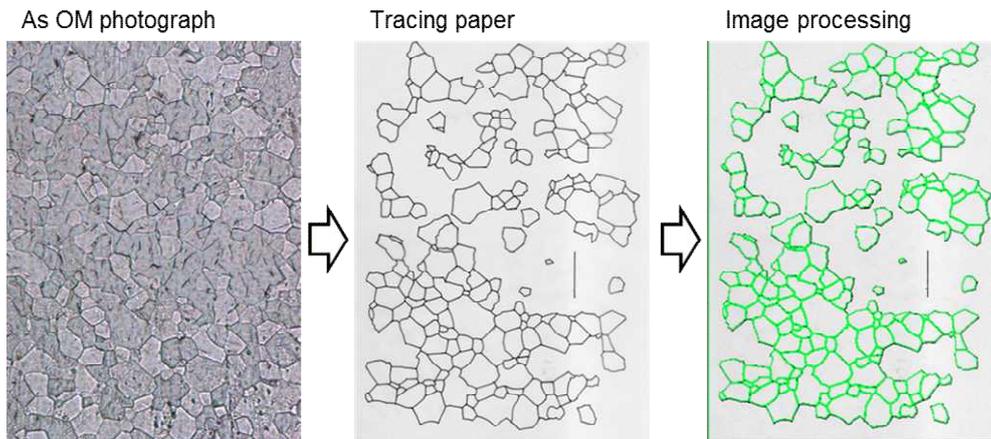


図 3.4 光学顕微鏡と画像解析ソフトを用いたチタン結晶粒径の測定方法

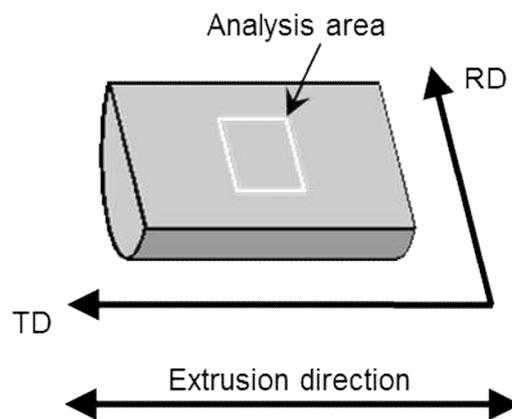


図 3.5 SEM-EBSD を用いたチタン押出材の結晶方位解析面

硬度測定には微小硬度計（HMV-2T：島津製作所製）を使用し，試験力は 1.961N，圧子への試験荷重の負荷時間は 15sec，測定点 30 点の平均を代表値として評価した．引張試験片は，熱間押出加工後の押出素材から約 50mm ずつ 3 試料を採取し，機械加工により作製した．試験片形状は，平行部直径 $\phi 3\text{mm}$ ，平行部長さ 20mm で治具との固定方式はねじ式である．引張試験機は AUTOGRAPH AG-X 50kN（島津製作所製）を用い，常温にて歪速度 $5 \times 10^{-4}/\text{sec}$ で試験を実施し，0.2%耐力，最大引張強さ，および破断伸びを測定した．また，歪測定には，カメラによる非接触測定法を用いた．具体的には，図 3.6 に示すよう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

ってマーカの位置を判別しており，その画像処理によって伸びを測定し，試験片の評点間距離より， $\varepsilon = (l - l_0) / l_0$ (l_0 : Initial gauge length, l : Gauge length) を用いて計算した．なお，押出材長さの関係で，0wt.%黒インク液（純水）を用いて作製した複合粉末押出材のデータのみ試験片2本の平均値である．

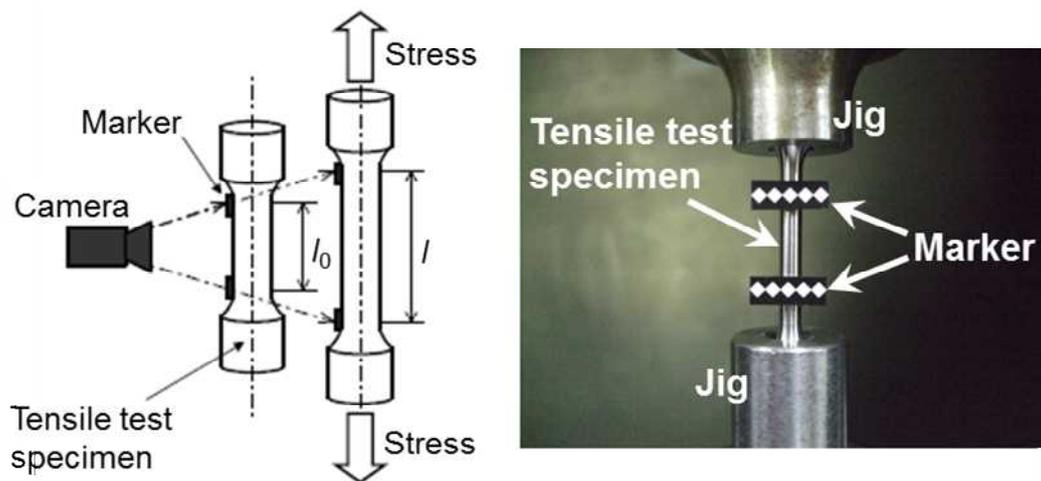


図 3.6 引張試験方法および破断伸びの計測方法

4. カーボンブラック粒子被覆チタン複合粉末の諸特性

4.1 黒インク中に含まれる有機系成分の熱分解挙動

市販されているインクジェットプリンター用黒インクは表 2.1 に示したように、炭素の微粒子で構成された黒色顔料である CB を含む。本研究に用いた黒インク中に存在する CB 粒子の SEM 観察結果を図 4.1に示す。

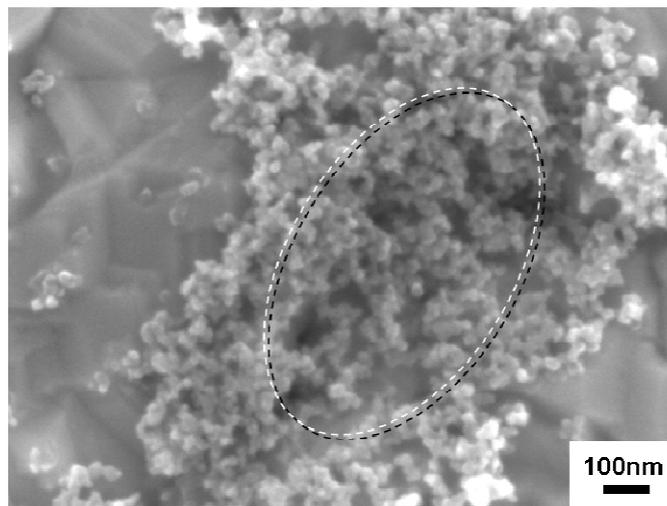


図 4.1 黒インクに含まれるカーボンブラック(CB)粒子の SEM 観察結果

CB 粒子は、構造的には図 4.2に示すように炭素の 6 員環が 30~40 個結合した平面状の多環縮合体を最小単位とし、これが数千個集まって造粒形成された粒子が、さらに何個か集まってストラクチャーを形成した集合体である[1]。本研究では、黒インク中に分散した CB 粒子を湿式プロセスによって純チタン粉末表面に被覆する。その際、溶媒である水、および品質保持の目的から黒インク中に含まれている有機系成分も、粉末表面に付着し、模式的には図 2.1(a)に示したような状態を形成していると考えられる。水成分は 100℃程度の乾燥工程によって除去することができるが、有機系成分は粉末表面に残存したままである。その結果、この状態の粉末を固化成型すれば、加熱により有機系成分が気化する。これによって、旧粉末粒界において空隙や空孔が形成し、また粉末同士の冶金的結合（拡散現象）が抑制され、最終

的に押出加工材の力学特性の低下を招くと考えられる。したがって、本実験では、有機系成分の熱分解挙動を調査し、その結果に基づいて有機系成分の完全除去のための熱処理条件を最適化することで、上述した有機成分の気化現象に起因する力学特性の低下を抑制する。

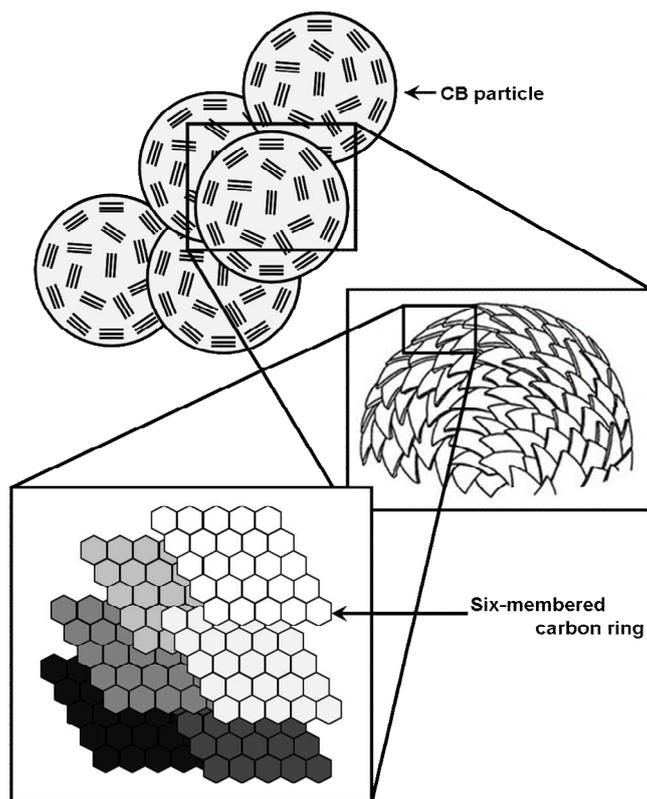


図 4.2 カーボンブラック粒子の構成体模式図

本研究で用いた黒インク原液の加熱過程における重量変化を示差熱重量分析により調査した結果を 図 4.3 に示す。本調査には、熱重量分析 (TGA, Thermo-Gravimetric Analysis) 装置を使用した。具体的には、373K に保った恒温槽内で黒インク原液中の水分を蒸発させた後、ペースト状の残留成分を回収し、これを TGA 用アルミナカップに投入して測定を行った。測定は Ar ガス雰囲気の下、1273K までの加熱過程において実施した。黒インクの残留成分の重量は、423K 付近で急激に減少し、途中、減少率を変えながら、約 673K まで減少傾向を示した後、一定の重量減少率を示した。以上の結果は、有機系成分の熱分解が

423K 付近から始まり，約 673K で完了することを示唆している．ここで，有機系成分の熱分解完了後も，重量減少が生じているが，これは TGA 装置の雰囲気制御が不完全であるために混入した空気による CB 粒子の焼失に起因すると考えられる．即ち，CB 粒子を空气中で強熱すると，そのほとんどが焼失することが知られており[2, 3]，本測定においても，同様の現象が生じたと考えられる．確認のため，市販のカーボンブラック粒子のみをアルミナカップに投入し，本測定と同条件にて TGA を実施した．この結果を図 3.3 に合わせて示す．CB 粒子の場合にも，673K 付近から重量減少が始まっており，その後の重量減少の様子も，黒インク残留成分のものと類似していることが判る．このことから，有機系成分の熱分解後に見られる重量減少は，TGA 装置の雰囲気制御の不完全性に起因するものであると考えられる．

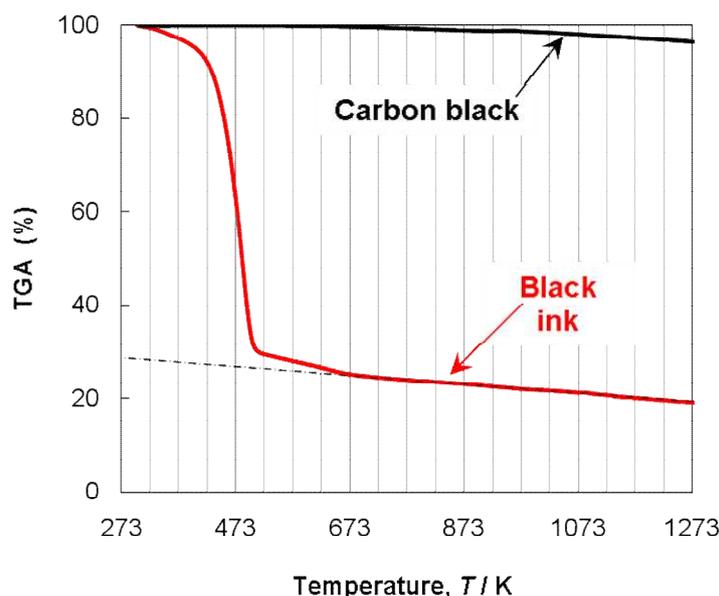


図 4.3 黒インク原液およびカーボンブラック粒子の示差熱量重量分析結果

次に，上記の有機系成分の熱分解挙動に関する調査結果を検証するため，純水によって原液含有率を 33wt.%とした黒インク液（33wt.% 黒インク液，33wt.% black ink solution）中に純チタン粉末を浸漬し，その粉末を 373K にて大気乾燥した後，473K～973K の各温度条件にて熱処理（雰囲気：Ar，保持時間：3.6ksec）を施した．なお，本実験

に使用した大気乾燥後のチタン粉末を 33wt.%黒インク液使用 CB 粒子被覆チタン粉末 (Ti powder coated with CB by using 33wt.% black ink solution), 熱処理後の粉末を 33wt.%黒インク液使用 Ti-CB 複合粉末 (Ti-CB composite powder in using 33wt.% black ink solution) と呼称する (以降の各粉末に対する命名法も, これに準拠する). 33wt.%黒インク液使用 CB 粒子被覆チタン粉末の炭素含有量に対する, 各温度条件で熱処理を施した粉末の炭素含有量を 図 4.4 に示す.

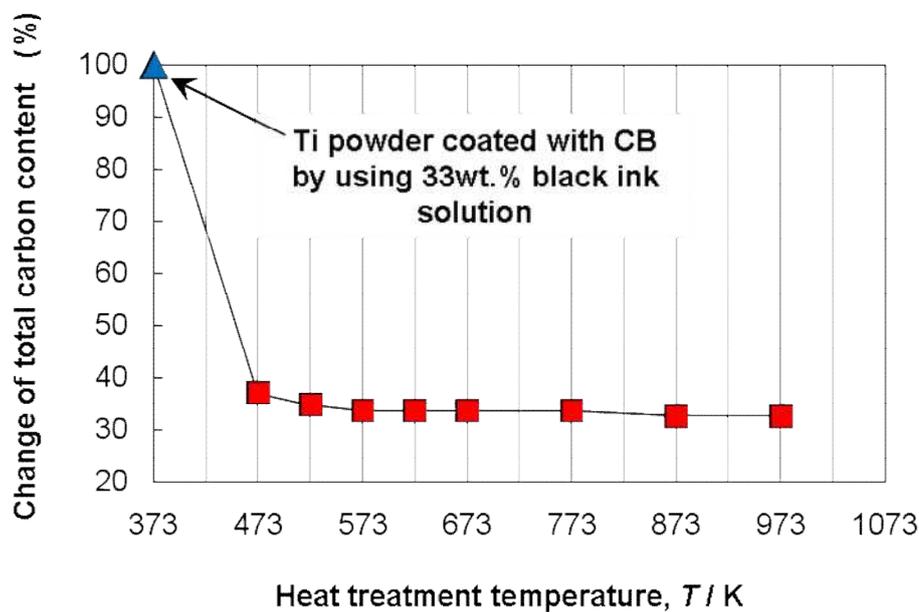


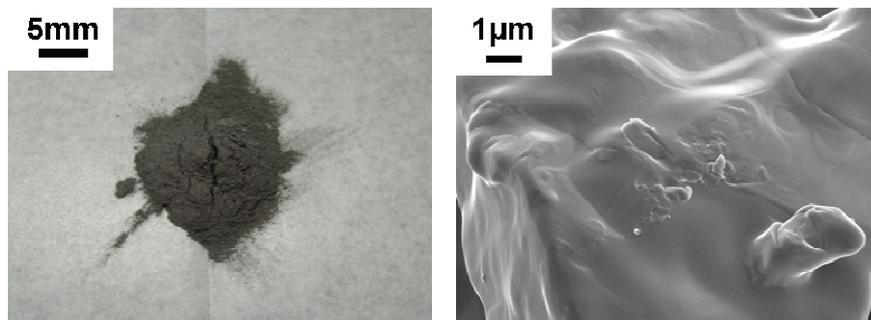
図 4.4 黒インク被覆チタン粉末の熱処理後における全炭素含有量

複合粉末中の炭素量は, 熱処理温度の上昇に伴って減少し, 623K~673K 付近で飽和している. よって, この温度以上での熱処理を施すことで, チタン粉末表面に付着した有機系成分を完全に熱分解除去できると考える. これは, 図 4.3 に示した示差熱重量分析結果と良い一致を示している. また, 飽和時の炭素量はどちらの実験においても約 30% と同等であることから, 両実験において除去された有機系成分由来の炭素量も同程度であるといえる. これより, 有機系成分は, インクのみ状態であっても, チタン粉末表面に付着した状態であっても, 熱分解によって除去できると考えられる. 上述した 2 つの実験結果より,

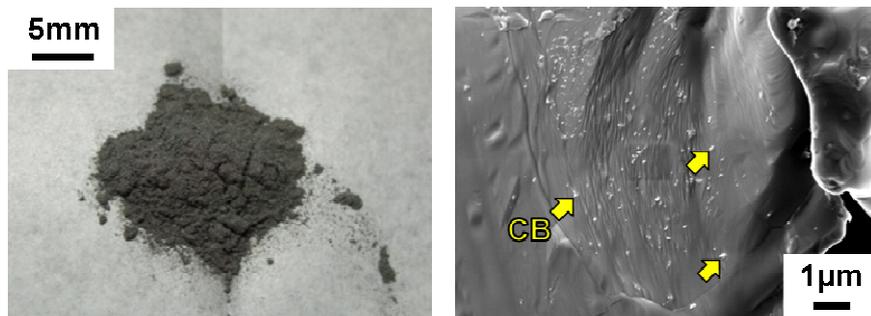
有機系成分の熱分解除去には、Ar ガス雰囲気下、673K 以上で 3.6ksec の熱処理が有効であると考えられる。本研究においては、本節の調査結果を考慮した上で、有機系成分を完全に除去できるように、200K 程度高温側の 873K を熱処理温度とした。

4.2 CB 粒子被覆チタン複合粉末の特性

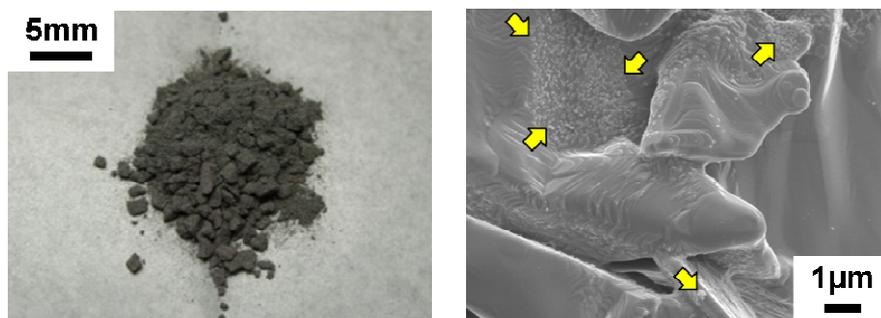
3.1 節にて決定した熱処理条件を適用し、0wt.%~133wt.%黒インク液使用 Ti-CB 複合粉末を作製した。各粉末の外観写真、および粉末表面の CB 粒子被覆状態に関する SEM 観察結果を **図 4.5** に示す。



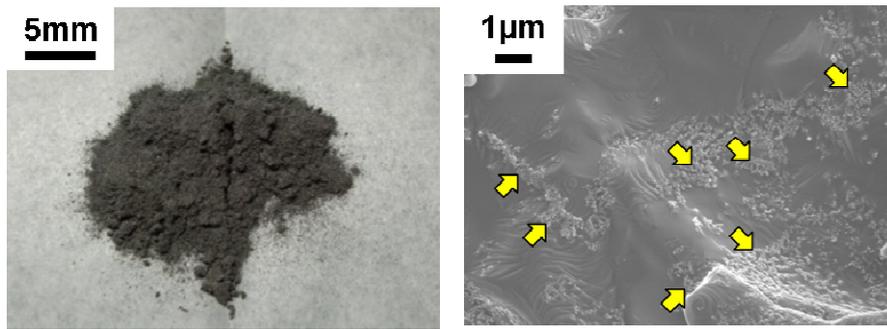
(a) 0wt.% black ink solution



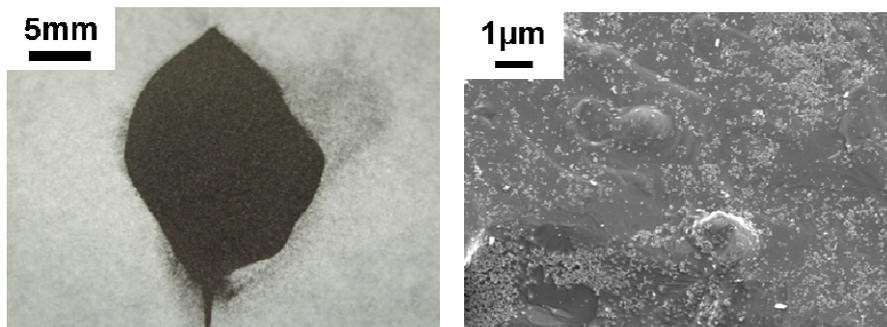
(b) 1wt.% black ink solution



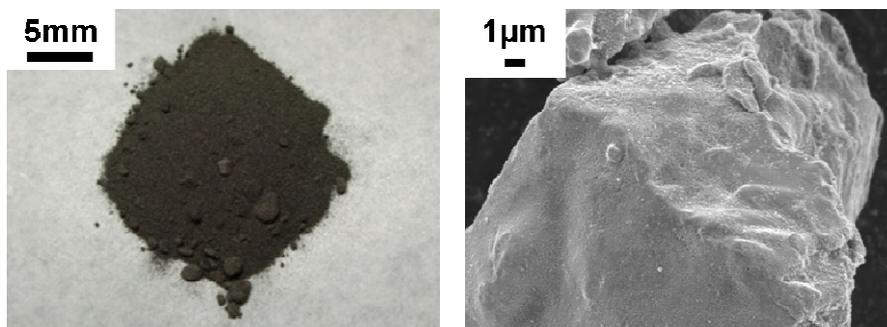
(c) 5wt.% black ink solution



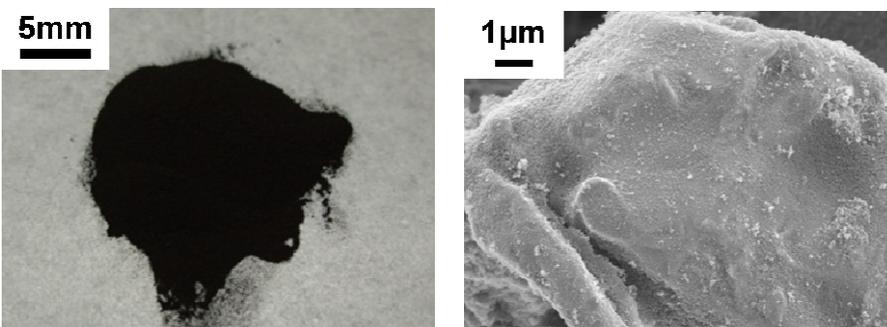
(d) 10wt.% black ink solution



(e) 33wt.% black ink solution



(f) 66wt.% black ink solution



(g) 133wt.% black ink solution

図 4.5 異なる濃度の黒インク溶液により作製したCB粒子被覆Ti粉末の外観

外観写真から、黒インク液の濃度の上昇に伴って、粉末の色が灰色から黒色へと変化しており、粉末表面の CB 粒子被覆量が増加していることが示唆される。SEM 観察結果からも、黒インク液の濃度の上昇に伴う CB 粒子被覆量の増加が確認できる

また、比較のため、乳鉢・乳棒を用いて、市販の CB 粒子と純チタン粉末を乾式条件下で混合した粉体試料を作製した。その外観写真を **図 4.6** に示す。

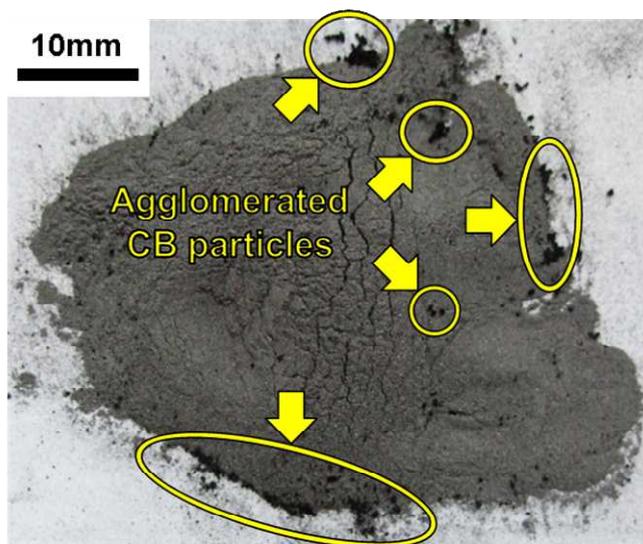


図 4.6 機械的単純混合により作製した CB 粒子とチタン粉末の混合体

この場合、CB 粒子は目視可能なオーダーで凝集体を形成している。一方、黒インクを利用した湿式プロセスの場合、CB 粒子の被覆量に関わらず、全ての複合粉末において、CB 粒子は粗大な凝集体を形成していない。これは、CB 粒子が単分散状態にある黒インクを利用していることによる均一被覆効果であると考えられる。このように予め水溶液中にて、溶質（ここでは CB 粒子）を単分散化することで、金属粉末表面への溶質の均一単分散被覆を実現した例は複数報告されている[4-6]。以上より、本湿式プロセスを用いることで、粗大な凝集体を生じることなく、純チタン粉末表面に CB 粒子を均一単分散被覆することが可能である。さらに、詳細な調査内容については後述するが、本結果は、黒インク液の濃度を調整することで、粉末への CB 被覆量を制御でき

ることを示唆している

他方、CB 粒子の取り扱い時における安全性に関して、従来の機械的混合手法であるボールミリング[7, 8]などと比較した場合、本プロセスの特徴として、CB 粒子などのマイクロ・ナノスケールの微粉末粒子を直接、暴露環境下で使用しないという点が挙げられる。即ち本プロセスは、複合粉末作製時における高い安全性を有しているといえる。CB 粒子は有害物質（WHO-IARC 規定；2B/発がん性）であり、その取り扱いには安全指針が示されている[9]。つまり、暴露環境下における CB 粒子の大量使用は、人体へ悪影響を及ぼす可能性があるが、本プロセスでは、CB 微粉末を直接使用する代わりに、CB 粒子が分散した黒インク液を利用することで、大気中への飛散を防止している。しかし、熱処理を施して有機系成分を除去すると、チタン粉末表面に CB 粒子が単独で存在していることになり、粉末表面からの CB 粒子の脱落が懸念される。そこで、複合粉末表面における CB 粒子とチタンとの界面構造について調査すべく、SEM 観察および XRD 分析を実施した。被覆した CB 粒子とチタン粉末の界面近傍の SEM 観察結果を [図 4.7](#) に示す。CB 粒子とチタン粉末の接触部において、両者の境界は曖昧になっており、部分的に反応・結合が生じていると考えられる[10]。そこで、複合粉末に対する XRD 分析の結果を [図 4.8](#) に示す。これによると、CB 粒子を被覆した複合粉末にのみ、 42° 付近に炭化チタン (TiC) のピーク (41.988°) が検出されていることが確認できる。この TiC は、前述の CB 粒子とチタン粉末の結合部分に生成しており、この反応生成物によって、チタン粉末表面に CB 粒子が固定されていると考えられる。従って、CB 粒子とチタン粉末とは化学的結合によって複合化されており、CB 粒子がチタン粉末表面から脱落・飛散する可能性は小さいといえる。以上より、本プロセスによれば、CB 微粉末の飛散という危険を伴うことなく、複合粉末を作製することが可能である。

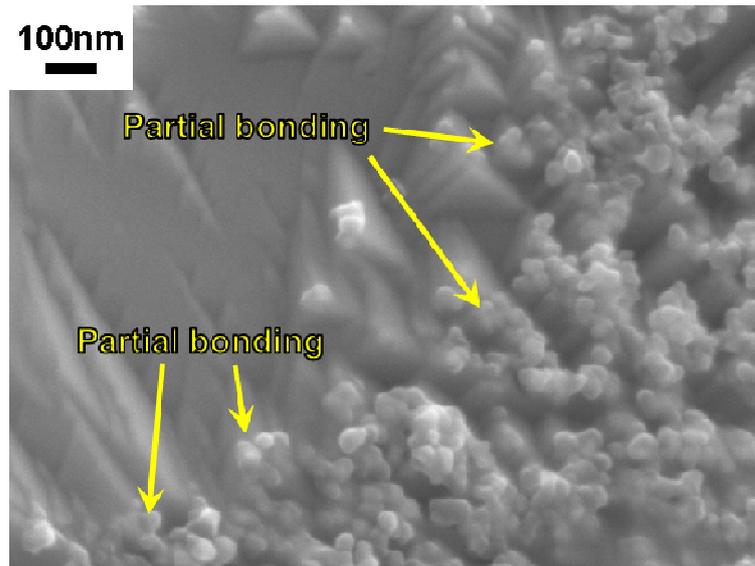


図 4.7 CB 粒子とチタン粉末の界面近傍の SEM 観察結果

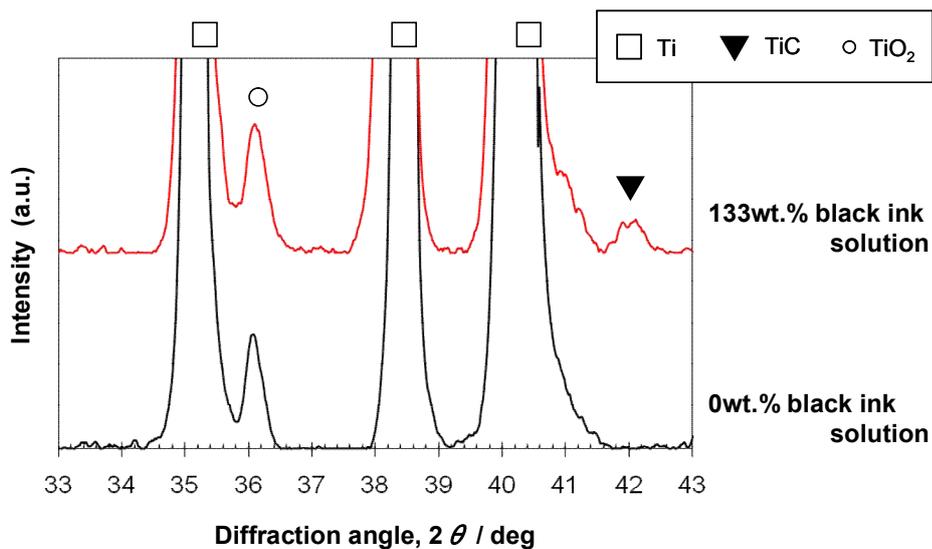


図 4.8 熱処理後の CB 粒子被覆チタン粉末の XRD 結果

(炭素原子とチタンとの固相反応による TiC 生成を確認)

次に、黒インク液の濃度と複合粉末の炭素量との関係について述べる。本調査には、0wt.%～133wt.%黒インク液使用 Ti-CB 複合粉末を用いた。各複合粉末に対する炭素含有量の分析結果と、使用した黒インク液の濃度の関係を [図 4.9](#) に示す。黒インク液の濃度と複合粉末の炭素含有量との間には、良い線形関係が成立していることが確認できる。

これは、同一粉末であれば、使用する黒インク液の濃度を変更するだけで、容易に、かつ精度良く CB 粒子の被覆量を調整・管理できることを示している。このことから、黒インクを利用した本プロセスは、粉末への CB 被覆量の制御性という観点からも優れた手法であるといえる。

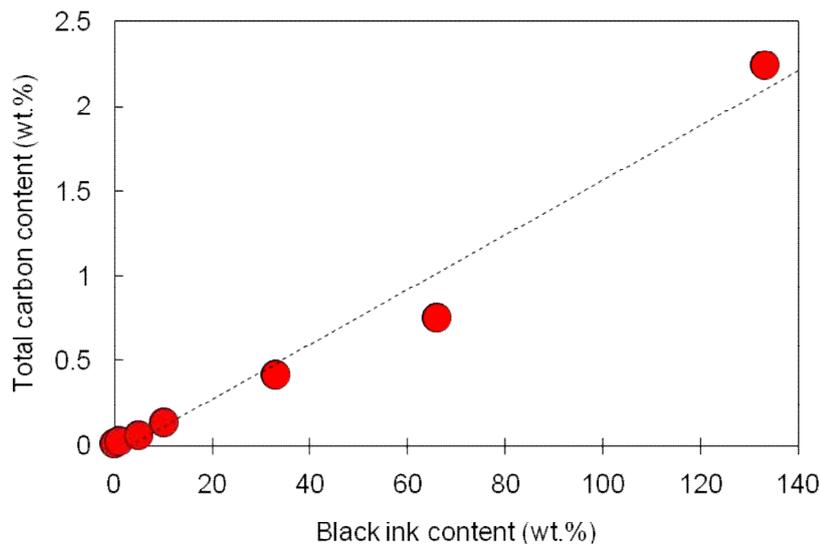


図 4.9 異なる濃度 (0wt.% ~ 133wt.%) の黒インク溶液を用いて作製した CB 粒子被覆チタン複合粉末における溶液濃度と粉末中の全炭素含有量の相関

5. Ti-CB 複合粉末押出素材の基礎特性

実験室で作製した CB 粒子分散チタン粉末押出材の組織構造および力学特性について調査・解析を行い、これらの結果に基づいて、純チタンと CB 粒子の複合化による力学特性の変化と、発現する強化機構を定量的に解明した。具体的には、各力学特性の向上に対して、固溶強化理論および分散相による複合則から定量的な解析を行い、引張強度および素地硬度の増加に寄与している強化機構を明らかにした。

5.1 Ti-CB 複合粉末押出材の組織構造と力学特性

0wt.%～133wt.%の黒インク液を使用した Ti-CB 複合粉末から作製した押出材（以下、Xwt.%黒インク押出材と記す）の組織観察結果を図 5.1 に示す。紙面の左右方向が押出方向に相当する。濃度 10wt.%以上の黒インク液を使用した押出材（e）～（h）では、チタン素地中に数 μm オーダーの微細な分散粒子の生成が確認でき、その生成量は、黒インク液の濃度の上昇に伴って増大している。各押出材に含まれる炭素、窒素、酸素および複合粉末に含まれる炭素の定量分析結果を表 5.1 に示す。なお、133wt.%黒インク押出材は極めて脆性であり、機械加工中に割れが発生したこと、および各試験片を作製するのに十分な長さが得られなかったことから、組織観察兼硬度測定用以外の試験片を作製することができなかった。そこで、複合粉末に含まれる炭素量と押出材に含まれる炭素量との間に、大きな差異がないことから、以降、133wt.%黒インク押出材における炭素含有量は、同材の複合粉末における炭素含有量に等しいものとみなす。表 5.1 に示すように定量分析を行った元素の中で黒インク液の濃度と明瞭な相関関係が確認できるのは炭素のみである。これより、前述した押出材の組織変化、すなわち黒インク液の濃度上昇に伴う分散粒子の生成とその増加は、黒インクに含まれる CB 由来の炭素に起因するものであり、熱力学的な安定性から考えると、分散粒子は Ti-C 系化合物であると推察できる。他方、0wt.%～5wt.%の濃度の黒インク液を用いて作製した押出材にお

いては、素地中に分散粒子が確認されなかったこと、および 293K におけるチタン中への炭素の固溶限が 0.05wt.%である[1]ことから、添加した炭素は全てチタン母相中に固溶していると考えられる。

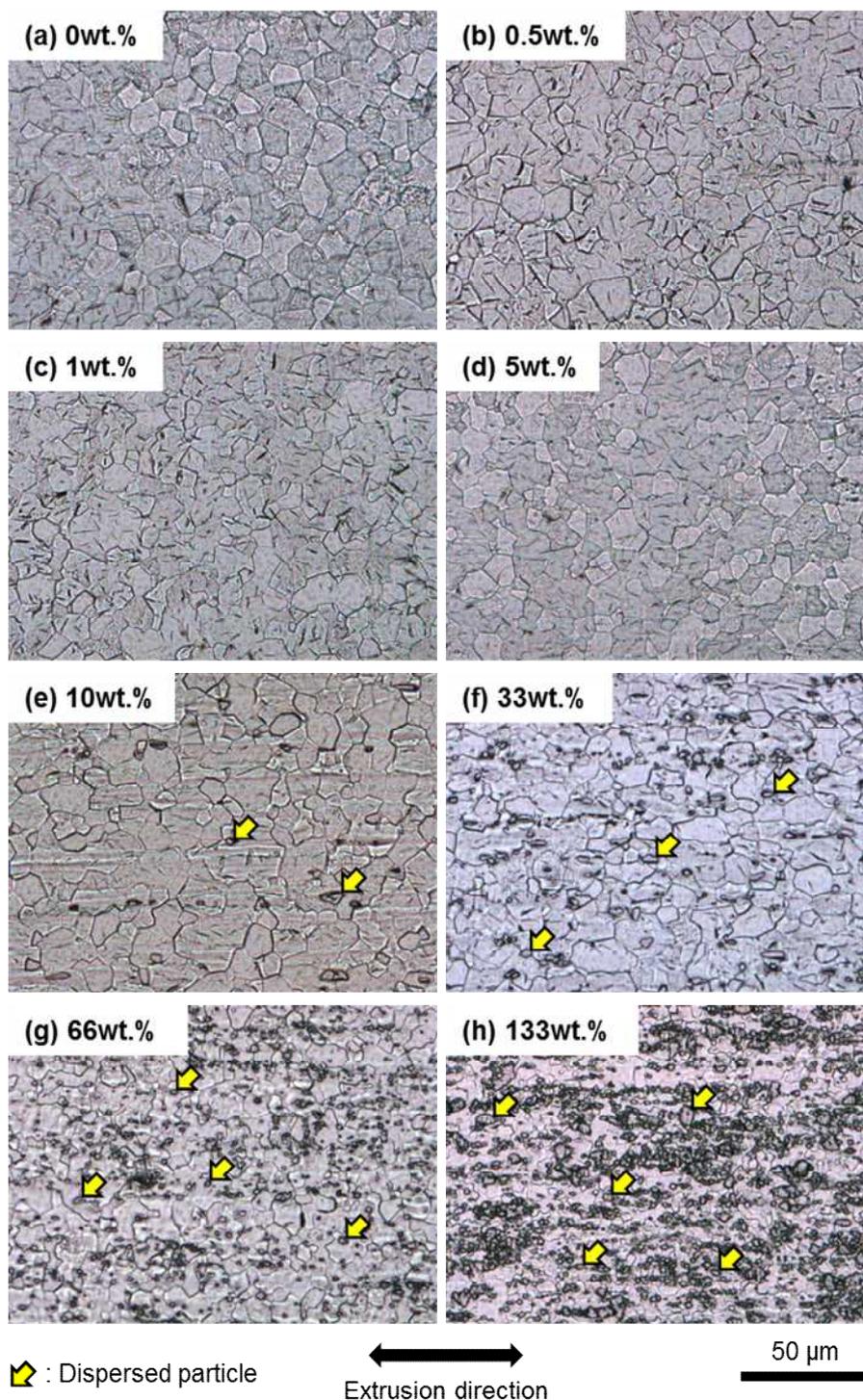


図 5.1 光学顕微鏡による Ti-CB 複合粉末押出材の組織観察結果

表 5.1 Ti-CB 複合粉末押出材の炭素・酸素・窒素分析結果

Material	Carbon content (wt.%)		Oxygen content (ppm)	Nitrogen content (ppm)
	Powder	Extruded		
0wt.%	0.012	0.017	3700	240
0.5wt.%	0.021	0.025	3200	150
1wt.%	0.026	0.036	3500	130
5wt.%	0.064	0.065	3500	170
10wt.%	0.136	0.154	3400	170
33wt.%	0.422	0.433	4100	190
66wt.%	0.753	0.707	4600	180
133wt.%	2.24			

そこで、これを検証するため、X線回折結果を用いてチタンの格子定数（c軸）を算出した[2]。0wt.%～5wt.%黒インク押出材における炭素含有量と格子定数の関係を図 5.2 に示す。格子定数は炭素含有量に比例して増加しており、その変化率（傾き）は $0.0145 \text{ \AA} / \text{at.}\%$ である。

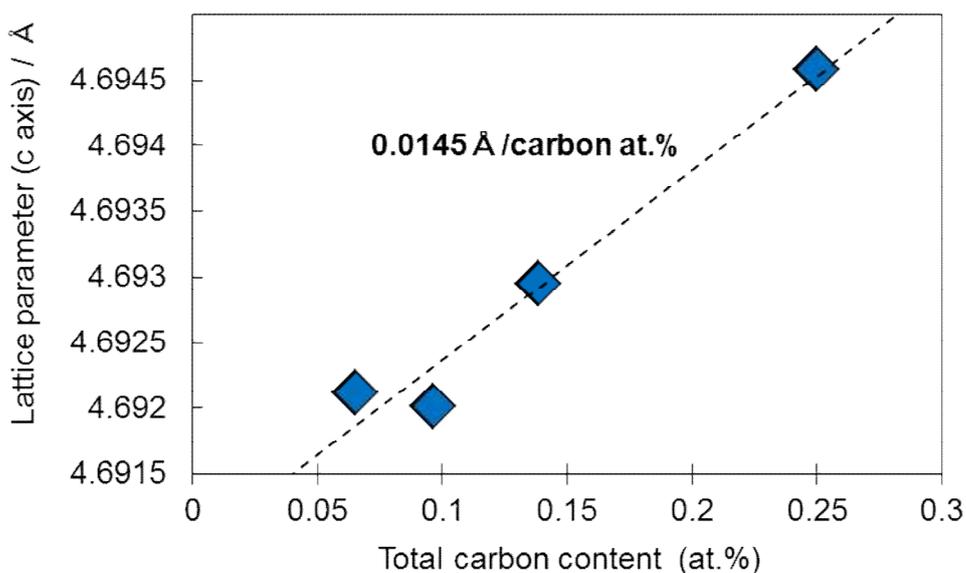


図 5.2 Ti-CB 複合粉末押出材における全炭素量と格子定数の相関

参考文献[3]によれば、炭素原子によるチタンの格子定数（c 軸）の変化率として $0.0127 \text{ \AA/at.}\%$ なる値が報告されている。両者の間には若干の差異が認められるが、同参考文献には酸素原子または窒素原子によるチタンの格子定数（c 軸）の変化率も報告されており、それらの値にも今回の場合と同程度のばらつきが存在する。例えば、窒素原子によるチタンの格子定数（c 軸）の変化率としては、 $0.00675 \text{ \AA/at.}\% \sim 0.0089 \text{ \AA/at.}\%$ の値が報告されており、約 $0.002 \text{ \AA/at.}\%$ の幅が存在している。これを踏まえれば、今回得られた値もチタン母相中への炭素原子の固溶を示す値として、報告値のばらつきの範囲内にあると考えられる。すなわち $0\text{wt.}\% \sim 5\text{wt.}\%$ 黒インク押出材において、添加した炭素はその全てがチタン母相中に固溶しているといえる。なお、 $5\text{wt.}\%$ 黒インク押出材の炭素含有量は $0.065\text{wt.}\%$ であり、 293K における炭素の固溶限をわずかに超えているが、素地中に分散粒子は確認されず、図 5.2 においても測定結果は比例関係を満足している。これは、熱間押出工程における予備加熱（ 1273K ）の際に固溶した炭素原子が、押出後の空冷によって過飽和固溶状態となって素地中に残存していることが要因と考えられる。

前項の組織観察結果から、濃度 $10\text{wt.}\%$ 以上の黒インク液を使用した押出材には、微細な分散粒子の存在が確認され、それは Ti-C 系化合物である可能性が示唆された。そこで、SEM-EDS および XRD を用いてこの分散粒子を同定する。まず、SEM-EDS による元素マッピング分析の結果を図 5.3 に示す。分散粒子においてチタンの分布と共に、炭素の濃化が確認できることからこれは Ti-C 系化合物であると結論付けられる。次に、 $0\text{wt.}\%$ 黒インク押出材および $10\text{wt.}\% \sim 133\text{wt.}\%$ 黒インク押出材に対する XRD 結果を図 5.4 に示す。濃度 $33\text{wt.}\%$ 以上の黒インク液を使用した押出材においては 36° 付近と 42° 付近に、母相であるチタンのピーク（ 35.337° , 38.471° , 40.450° ）とは異なる回折ピークが確認できる。Standard ICDD PDF cards より、これらのピークは炭化チタン（TiC）（ 36.342° , 41.988° ）であると考えられる。また、黒イ

ンク液濃度の上昇に伴って、TiC のピーク強度が増大していることも確認できる。XRD の回折ピーク強度は、そのピークに対応する結晶の存在量が多いほど大きくなる[4]ことから、TiC のピーク強度の増大は、押出材に含まれる TiC 量の増加を示している。この傾向は、前述の組織観察結果とも一致している。なお、10wt.%黒インク押出材に対する XRD 分析においては、TiC のピークは確認されなかった。これは 10wt.%黒インク押出材における TiC の生成量が母相のチタンに比べ極めて少ないために、明瞭に検出されなかったものと考えられる。

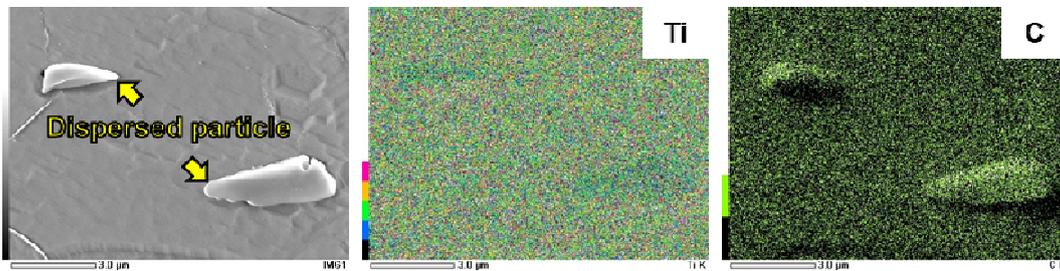


図 5.3 SEM-EDS による分散粒子近傍での元素分析結果

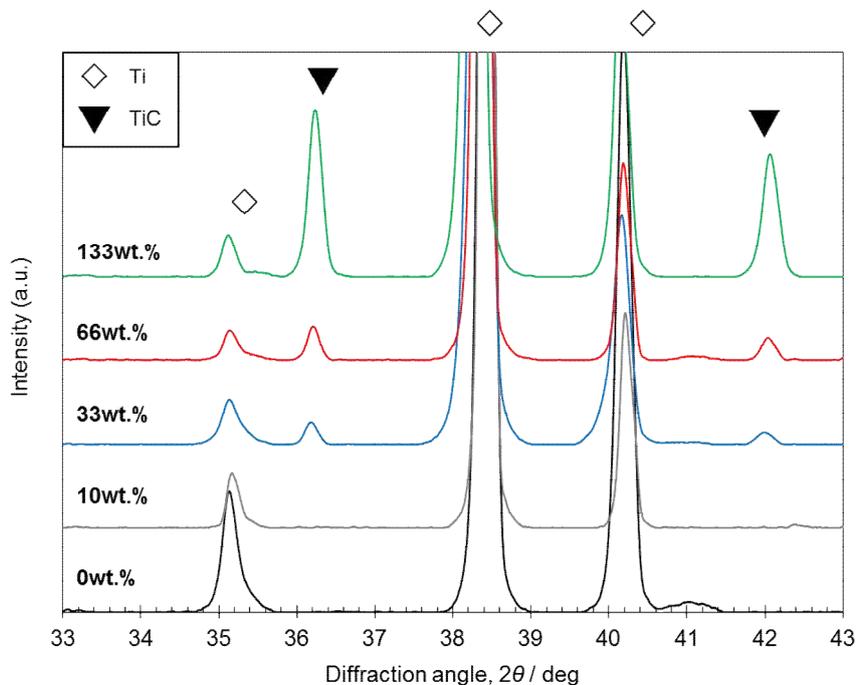


図 5.4 Ti-CB 複合粉末押出材のX線回折結果

以上の分析結果から、10wt.%以上の濃度の黒インク液を使用した押出材中に存在する分散粒子はTiCであることが判った。既往報告[5, 6]においても、材料作製工程でのチタンと炭素の反応によるTiCの生成が確認されている。本実験においても、1073Kの焼結過程におけるTiCの生成自由エネルギー値 $\Delta G^0 = -172.2\text{kJ}$ を考慮すると、既往研究と同様の反応が生じたと考えられる。

各押出材の組織観察結果から測定した、素地を構成するチタンの平均結晶粒径を表5.2に示す。なお、133wt.%黒インク押出材は、図5.1の組織観察結果が示すようにTiC生成量が多過ぎたため、結晶粒界を明確に判別できず、結晶粒径の正確な測定は困難であった。

表 5.2 CB含有量が異なるTi-CB複合粉末押出材のチタン平均結晶粒径

Material	0wt.%	0.5wt.%	1wt.%	5wt.%	10wt.%	33wt.%	66wt.%
Grain size, $d / \mu\text{m}$	8.9	8.0	8.0	7.7	7.3	6.6	5.5

表5.2より黒インク液濃度の上昇に伴って、平均結晶粒径が減少することが確認できる。そこで、押出材の力学特性に影響を与える結晶粒の微細化[7]の原因について考察する。まず、0wt.%~5wt.%黒インク押出材における結晶粒の微細化機構について考える。これらの押出材において、添加した炭素は全てチタン母相中に固溶した状態で存在することが判った。純金属中に溶質原子や合金元素が存在する場合、それらが転位や再結晶界面（粒界）に偏析することで、不純物がない場合と比較して転位や界面の移動を遅延させることが知られている[8]。本研究で取り上げているようなTi-C系合金においても、このような現象によってチタン素地の結晶粒の成長が抑制されるという報告がある[9]。このことから、0wt.%~5wt.%黒インク押出材においても同様の現象により、固溶炭素量の増大に伴って、転位や界面の移動が抑制された結果、結晶粒が微細化したと考えられる。次に、TiCの生成が確認されている10wt.%以上の濃度の黒インク液を使用した押出材におけ

る結晶粒の微細化機構について考える。金属材料中に炭化物などの分散粒子が存在するとき、それが結晶生成のためのサイトとなって、周囲にはほぼランダムな方位を有する再結晶核が生成することが知られている[10]。本材料においても、チタン素地中に分散している TiC 粒子の周辺において、熱間押出加工時の動的再結晶が促され、これによって結晶粒の微細化が進行したと考えられる[11]。SEM-EBSP による押出材に対する底面配向性の強度 (I_{\max}) 分析の結果を図 5.5 に示す。極点図より TiC が存在しない 0wt.%黒インク押出材 (a) および 5wt.%黒インク押出材 (b) と、TiC が存在する 33wt.%黒インク押出材 (c) および 66wt.%黒インク押出材 (d) を比較すると、後者の I_{\max} 値が小さく、さらに TiC 量の増加に伴って I_{\max} 値が減少していることが判る。この傾向は、(c) および (d) の逆極点図において TiC 量の増加（黒インク液濃度の上昇）に伴い、赤色（底面を示す）以外の色の割合が増加していることから確認できる。押出材における底面配向性の低下は、ランダムな方位を持つ再結晶粒の比率が増加したことを示している[12]。従って、濃度 10wt.%以上の黒インク液を使用した押出材における結晶粒の微細化は、素地中に分散する TiC 粒子によって、熱間押出加工時の動的再結晶が促進されることで起こったと結論付けられる。

図 5.5 中に示したシュミットファクター (S_F) と黒インク液濃度の関係について考察する。チタンのすべり面を[0001], すべり方向を $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ として、各 EBSP 分析結果から S_F 値を算出した。引張応力を σ とすると、 S_F 値と臨界分解せん断応力 (CRSS, Critical Resolved Shear Stress) τ との間には次のような関係がある[11]。

$$\tau = S_F \cdot \sigma \quad \text{【5.1】}$$

上式は、 S_F 値が変化すれば CRSS も変化し、材料の耐力値に影響を与えることを意味する。今回作製した押出材における S_F 値を比較すると、黒インク液濃度に関わらず概ね一定値を示している。

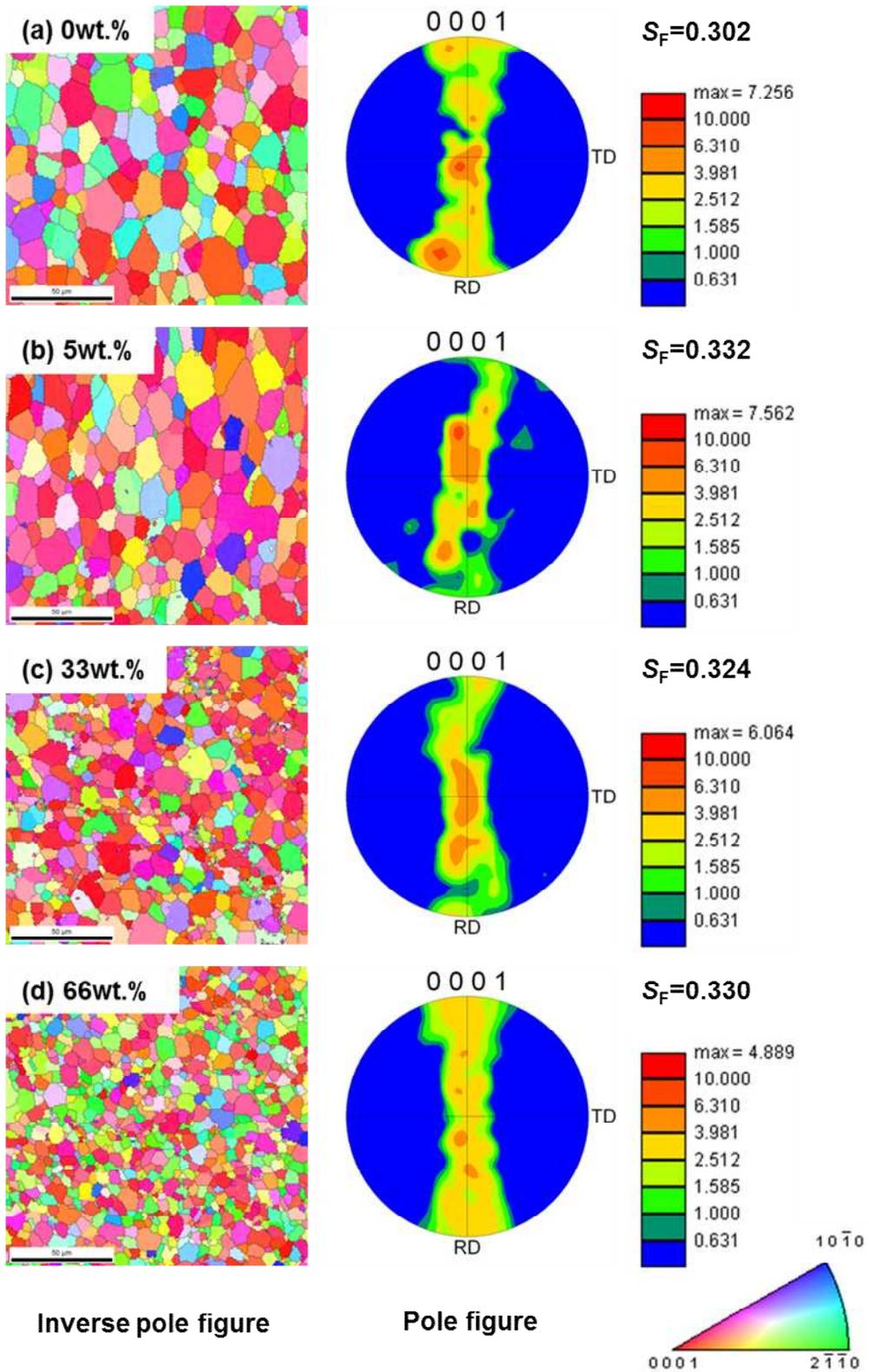


図 5.5 SEM-EBSD による Ti-CB 複合粉末押出材の結晶方位解析結果

なお、0wt.%黒インク押出材（a）に対し、5, 33, 66wt.%黒インク押出材（b）～（d）は約 10%程度大きな S_F 値を示しているが、測定領域が $150\mu\text{m} \times 150\mu\text{m}$ と決して大きくはないことを考慮すると、この差異は測定誤差によるばらつきの範囲内であると考えられる。実際に、同様の測定を 10wt.%黒インク押出材に対して実施したところ、 S_F 値は 0.311 であった。以上の結果より本材料では、シュミット因子 S_F に起因する力学特性の変化は顕著ではないと考えられる。

次に、硬度と引張強度特性に関して調査・解析する。これまでの考察結果から、複合粉末の作製に使用する黒インク液濃度と、材料中に含まれる炭素量の間には、明瞭な正の相関があることがわかった。また、押出材においては TiC 粒子の生成、および結晶粒の微細化といった組織構造の変化が確認されたが、それらはいずれも炭素含有量の変化に基づいて説明できる。そこで本項では、各力学特性に関する試験結果を材料中の炭素含有量に基づいて整理し、Ti-CB 複合粉末押出材の強化機構について考察する。まず、各押出材に対するマイクロビッカース硬度の測定結果を図 5.6 に示す。炭素含有量と押出材硬度の間には正の相関が確認でき、0wt.%黒インク押出材と比較すると、133wt.%黒インク押出材においては約 81%の硬度増加が確認された。次に、各押出材に対する引張試験から得られた 0.2%耐力（0.2%YS, 0.2% Yield Strength）、最大引張強さ（UTS, Ultimate Tensile Strength）および破断伸び（Elongation）と炭素含有量の関係を図 5.7 に示す。なお、133wt.%黒インク押出材については、前述の通り、極めて脆性であったため、引張試験片は作製できず、その試験結果は含まれていない。先の硬度データと同様、0.2%YS および UTS においても、炭素含有量との間に線形関係が確認できる。66wt.%黒インク押出材の 0.2%YS および UTS を 0wt.%黒インク押出材と比較すると、その増加率はそれぞれ 50%および 24%であり、特に 0.2%YS において顕著な強度増加が確認された。また、破断伸びに関しては、炭素含有量の増大に伴って減少傾向にあるものの、66wt.%黒インク押出材においても

18.7%を示しており、構造用材料として実用上問題のない高い延性を有している。0.2%YS に関して、5wt.%黒インク押出材の前後における特性値の変化率（傾き）を、それぞれ破線と一点鎖線で同図中に示す。なお、本年度の目標値である汎用チタン合金 Ti-6Al-4V 合金と同等以上の耐力（800MPa）と破断伸び（10%）の発現に関して、図 5.7 に見るように引張耐力（0.2%YS）は 837MPa、伸びは 18.7%といずれも目標値を凌駕する特性である。

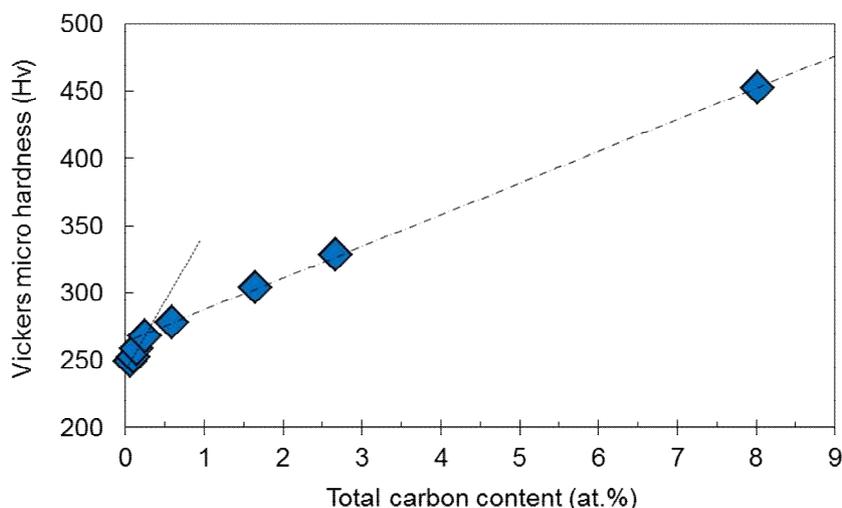


図 5.6 Ti-CB 複合粉末押出材の全炭素量と微小ビッカース硬さの相関

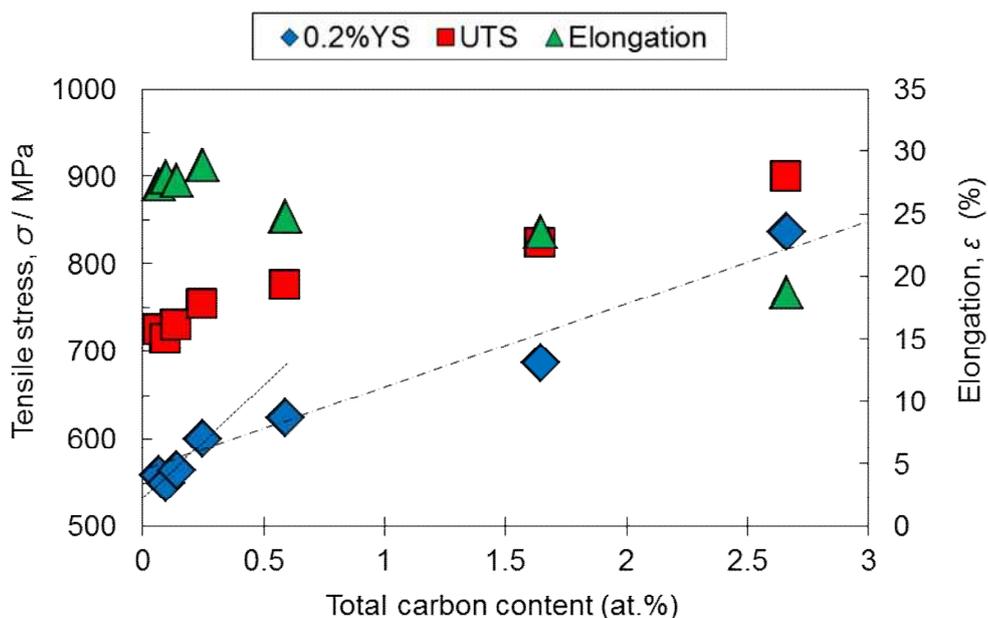


図 5.7 Ti-CB 複合粉末押出材の全炭素量と引張強さ・破断伸びの相関

硬度の測定結果において、0wt.%～5wt.%黒インク押出材における傾きが 101(Hv)/at.%, 5wt.%～13wt.%黒インク押出材での値が 24(Hv)/at.%である。また、0.2%YS に関して、0wt.%～5wt.%黒インク押出材における傾きが 257MPa/at.%, 5wt.%～66wt.%黒インク押出材での値が 95MPa/at.%である。これより、5wt.%黒インク押出材の前後では、炭素含有量に対する特性値の変化率（傾き）が大きく異なっており、その特徴的な傾向は両グラフに共通していることが判る。また、添加した炭素の存在形態に関して、前述の通り 0wt.%～5wt.%黒インク押出材ではチタン母相中への固溶のみであるが、それ以上の黒インク液濃度では母相との反応によって TiC 粒子を生成する。5wt.%黒インク押出材の前後における、この組織構造的な変化と先の特性値の傾きの変化を考慮すると、それぞれの濃度範囲で異なる強化機構が作用することによって、強度増加量に違いが生じていると推察される。具体的な強化機構として、黒インク液の濃度が 5wt.%以下の範囲では、固溶炭素量の増大による固溶強化が支配的であり、他方、10wt.%以上の範囲においては、TiC 分散粒子の増加による複合強化が主たる強化機構として作用していると考えられる。なお、これら以外の強化機構として、先にも述べた結晶粒の微細化が挙げられる。そこでこれらの強化機構に関する考察の妥当性を検証し、本複合材料における高強度化メカニズムを明らかにするため、次節では各データを用い、それぞれの強化理論に基づいて定量的な解析および考察を行う。

5.2 Ti-CB 複合粉末押出材における強化機構

本複合材料の高強度化には、炭素含有量によって異なる 2 つの強化機構が寄与することが示唆された。すなわち、黒インク液の濃度が 5wt.%以下の範囲では、チタン母相中への炭素の固溶による固溶強化が、他方、10wt.%以上の範囲においては、素地中に生成した TiC 粒子による複合強化がそれぞれの濃度域での強度増加の主要因となっていると考えられる。そこで、各強化理論に基づいて強化作用の理論値を

算出し、これと実験結果の比較において、前述した強化モデルを検証し、本複合材料の高強度化に寄与する要因を定量的に明らかにする。

チタン中への炭素の固溶限と組織観察結果、およびX線回折結果から求めた格子定数の変化より、黒インク液の濃度が5wt.%以下の材料において、添加した炭素はその全てがチタン母相中に固溶している。よって、同材料においては固溶強化が発現していると考えられる。そこで、固溶強化理論に基づいて強化作用の理論値を算出し、前述の実験結果と比較・検討を行う。

まず、固溶強化理論について説明する。固溶強化では、純金属に異種の溶質原子が侵入した際、それが転位運動の障害物となる。溶質原子が障害物となる理由はいくつかあるが、ここでは、溶質原子を含む固溶体合金中の刃状転位と溶質原子との、弾性的な相互作用を考える。炭素がチタンに対して侵入型の固溶元素であること[13]を踏まえると、図5.8に示すような固溶炭素原子と刃状転位との関係において、両者間の相互作用のエネルギー E_{int} は次式で与えられる[14]。

$$E_{int} = Gb\Delta V \frac{(1+\mu)}{3\pi(1-\mu)} \frac{y}{x^2+y^2} \quad [5.2]$$

ここで、 G は剛性率、 b はバーガスベクトル、 ΔV は溶質原子付近の素地の体積増加、 μ はポアソン比である。

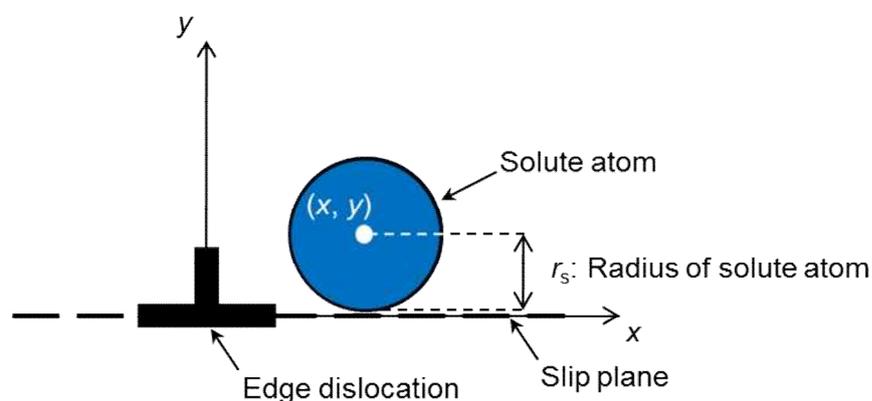


図 5.8 チタン中に固溶した炭素原子と刃状転位の相関位置関係

この E_{int} を x について偏微分することで、刃状転位と溶質原子の間に働く相互作用力 F が次式として表現できる。

$$F = -\frac{\partial E_{\text{int}}}{\partial x} = Gb\Delta V \frac{(1+\mu)}{3\pi(1-\mu)} \left[\frac{2xy}{(x^2+y^2)^{3/2}} \right] \quad [5.3]$$

ここで、 y をすべり面と溶質原子との距離とし、図 5.8 よりこれを溶質原子の半径 r_s に等しいとする。さらに、議論を簡潔化するため、 ΔV の体積増加は等方的に起こるものと仮定し、その値はチタンにおける単位炭素濃度当りの体積増加量[15]に等しいとする。これにより式【5.3】は x に関する 1 変数関数となり、数値計算からその値の変化を求めると図 5.9 となる。

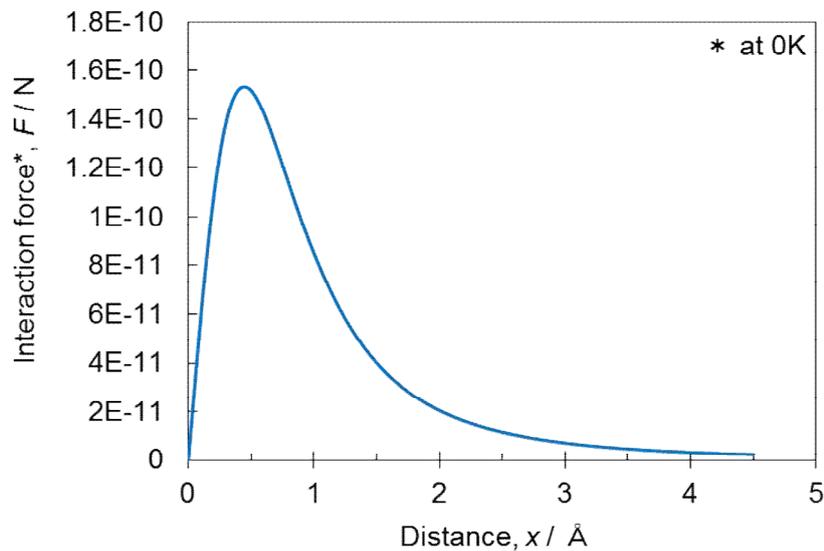


図 5.9 溶質炭素原子と刃状転位の間に作用する力の位置関数

最大値 F_m を用いれば、絶対零度で転移を障害物から外して、長距離を移動させる際に必要な臨界せん断応力 τ_0 は式【5.4】で与えられる[16].
 なお、絶対零度という仮定は、本計算が原子の持つ運動エネルギー等の影響を考慮していないことを示している。この仮定を除いた場合の影響を定量的に計算することは、理論的複雑さのために困難であるが、定性的には温度上昇とともに強化作用は低下すると考えられる[14].

$$\tau_0 bL = F_m \quad [5.4]$$

ここで、 L は応力 τ_0 のとき、転位と接触している溶質原子間の平均間隔（図 5.10 参照）であり、次式【5.5】として与えられる。

$$L = \left(\frac{2E_L b}{\tau_0 G} \right)^{\frac{2}{3}} \quad [5.5]$$

なお、上式の c は溶質原子濃度（原子分率，無次元量）， E_L は転位の線張力であり，次式で表現できる．

$$E_L = \frac{1}{2} G b^2 \quad \text{【5.6】}$$

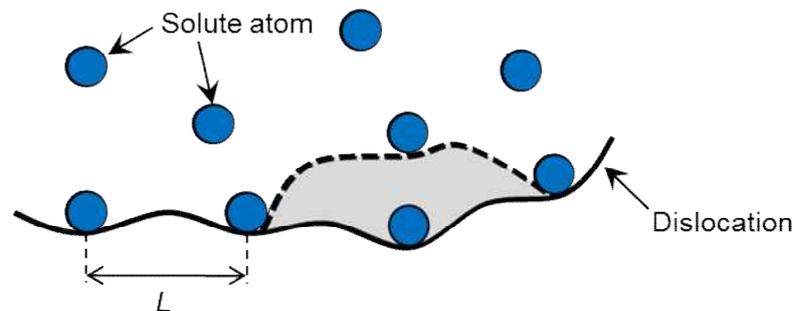


図 5.10 刃状転位に接触した際の溶質炭素原子の平均間隔

上記の 3 つの式を整理すると， τ_0 は式【5.7】となる．

$$\tau_0 = \frac{F_m^{3/2}}{b^3} \sqrt{\frac{c}{G}} \quad \text{【5.7】}$$

上式の形は，Fleischer や Friedel によって求められたものであり，固溶強化量は溶質原子濃度の $1/2$ 乗に比例する[17]．さらに，固溶強化理論から導かれる 0.2%YS の増加量 $\Delta\sigma$ は次式のようなになる．

$$\Delta\sigma = \frac{\tau_0}{S_F} = \frac{F_m^{3/2}}{S_F b^3} \sqrt{\frac{c}{G}} \quad \text{【5.8】}$$

ただし，上述の理論では，溶質原子間の平均間隔 L 等を定量的に評価するため，フリーデル限界という考え方をを用いている．これは図 5.10 に示すように，1 回の転位運動の素過程を，転位が 1 個の溶質原子から外れる過程とする考え方であり，適用に際しては次式が満たされる必要がある[3]．

$$\sqrt{\frac{F_m b^2}{2c E_L}} > 2b \quad \text{【5.9】}$$

上式【5.9】の左辺値と右辺値を図 5.11 に示す．これより，炭素量が大きい領域においては条件の成立に注意しなければならないことがわかるが，ここで対象としている押出材の最大炭素含有量は 5wt.% 黒イ

ンク押出材の 0.25 at.%であり，上式【5.9】は満足される．よって，0wt.%～5wt.%黒インク押出材の炭素含有量における固溶強化量は上述の理論計算によって算出することができる．

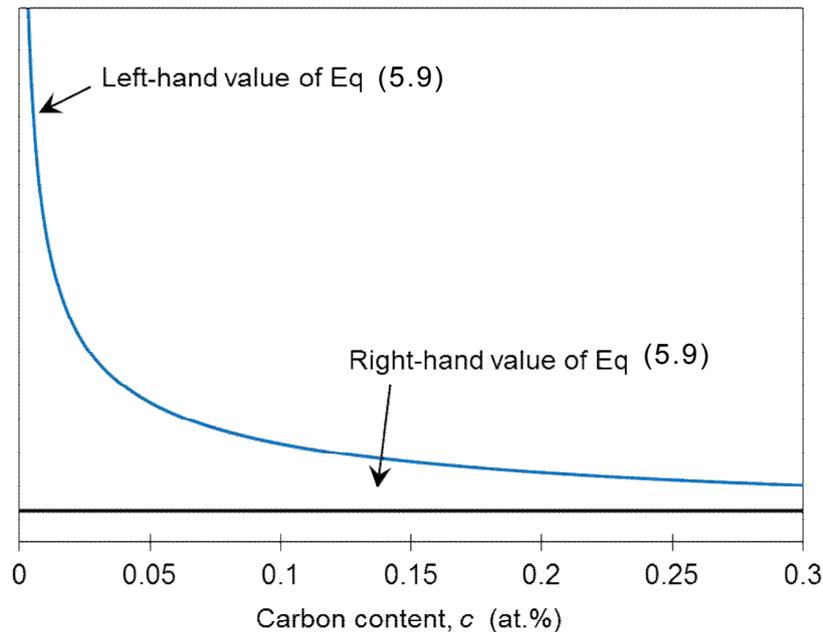


図 5.11 チタン中の炭素量に対する式【5.9】の右辺と左辺の相関式

次に，算出した理論値と実験結果との関係を図 5.12 に示す．なお，理論値は 0wt.%黒インク押出材の炭素含有量における値を基準として整理した．実験結果についても同様の処理を施し，さらに，炭素原子の固溶による影響のみを抽出するため，酸素固溶量の違いおよび結晶粒微細化による影響を排除した．その際，酸素固溶量の違いによる影響は酸素による 0.2%YS 増加作用を 234MPa/at.%(Oxygen) [18]として，また結晶粒の微細化による影響はチタンの Hall-Petch 係数を 18MPa/mm^{-1/2} [19]としてそれぞれ計算し，データの補正を行った．図 5.12 から理論値と実験結果との間には良い相関が認められる．これは，黒インク液濃度が 5wt.%以下の材料においては，その強度増加が主に炭素の固溶強化に依存することを示している．さらに，固溶強化の具体的な機構としては，チタン母相中に固溶した炭素原子が転位と相互作用を持つことで，転位の運動に対する障害物となり，臨界せん断応

力を増加させていると考えられる。以上より、黒インク液濃度が 5wt.% 以下の範囲においては、炭素の固溶強化によって複合材料の強度増加が生じていると結論付けられる。

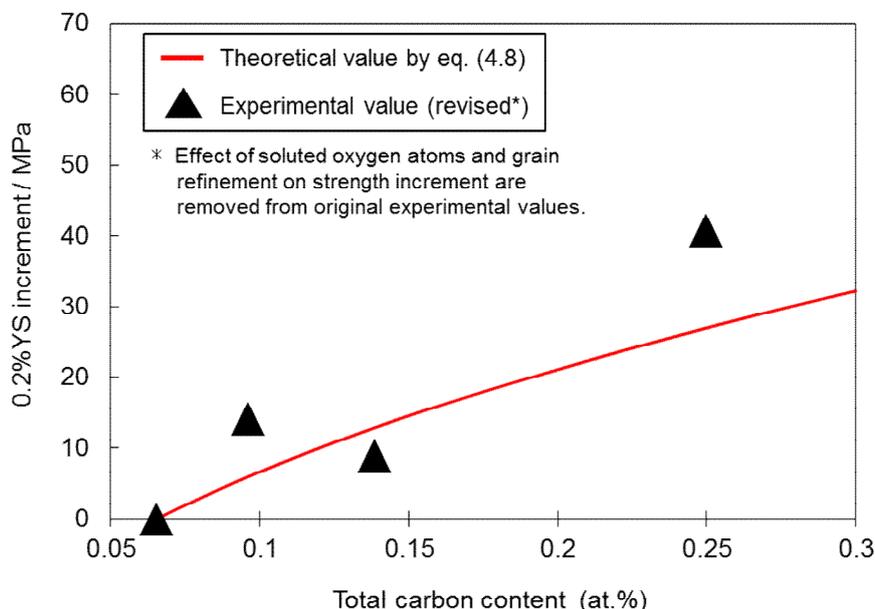


図 5.12 引張試験による実測値と式【4.8】に基づく計算値の関係

黒インク液の濃度が 10wt.%以上の押出材における特徴的な組織変化として、素地中での TiC 粒子の生成が挙げられる。TiC のような硬質強化相を金属母相中に分散させることで、高強度の複合材料を創製するとの報告は多数あり[20-25]、本材料においても、生成した TiC との複合強化によって強度増加が生じたと考えられる。そこで、本考察を検証するため、複合則を用いて強度およびヤング率に関する理論計算を行い、算出した理論値と実験結果との比較・考察を行う。まず、強度に関する検討を行う。なお、黒インク液濃度が 10wt.%以上の材料では、TiC 粒子による複合強化に加えて、前項で述べた炭素の固溶による母相の強度増加が考えられる。よって、黒インク液濃度が 10wt.%以上の材料における複合強化機構を定量的に考察するには、炭素固溶強化分を除く必要がある。前述の通り、濃度 5wt.%の黒インク液を用いて作製した押出材は、炭素原子の固溶強化のみが発現する最も炭素含有量の大きい材料である。従って、以降の議論においては、母相の

特性値として、0wt.%黒インク押出材ではなく、5wt.%黒インク押出材の値を用いる。0.2%YS と硬度の関係を図 5.13 に示す。両者の間には線形関係が成り立つことが知られており[11]、本材料においても強い正の相関が確認できる。これは、両特性値の増加要因が同一であることを示唆している。よって、ここでは硬度に関して複合則[11]を適用し、理論値の計算を行う。

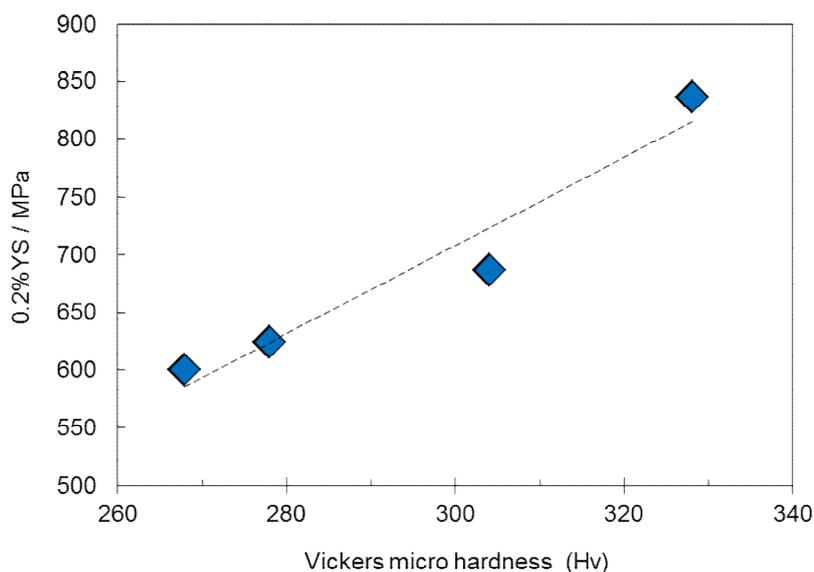


図 5.13 引張耐力(0.2%YS)と微小ビッカース硬さの相関性

複合則によれば、複合材料の硬度 H_C は次式で与えられる。

$$H_C = H_{Ti} \times V_{Ti} + H_{TiC} \times V_{TiC} \quad [5.10]$$

ここで、 H_{Ti} 、 H_{TiC} はそれぞれチタン母相(5wt.%黒インク押出材)および強化相である TiC の硬度[26]、 V_{Ti} 、 V_{TiC} はそれぞれチタン母相および TiC 強化相の体積分率である。なお、議論の簡単のため、本材料は母相の Ti と強化相の TiC のみから構成されているものとする。よって、次式が成り立つ。

$$V_{Ti} + V_{TiC} = 1 \quad [5.11]$$

また、TiC の体積分率 V_{TiC} は、各押出材の炭素含有量から固溶炭素量を差し引き、残った炭素が全て TiC になると仮定して求めた。以上の計算から求めた複合材料硬度の理論値と実験結果との対比を図 5.14 に示す。

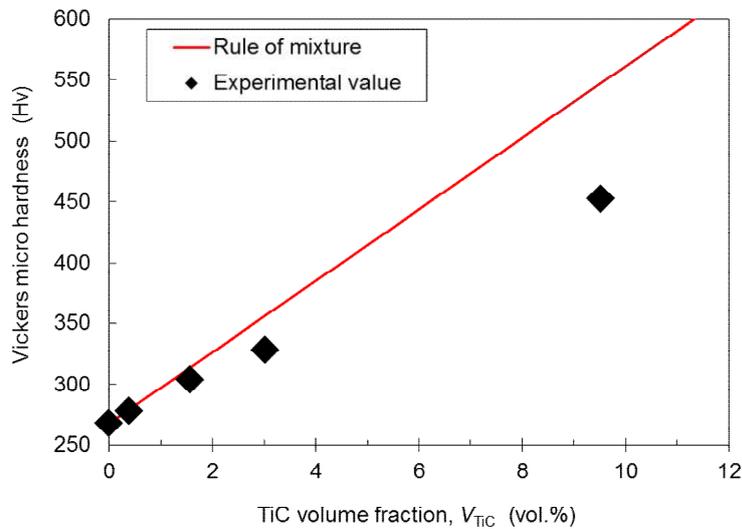


図 5.14 Ti-CB 複合粉末押出材の微小硬さに関する計算値と実測値の関係

黒インク液濃度が 66wt.% (TiC 体積分率: 3.02vol.%) 以下の範囲では, 理論値と実験結果は良い一致を示しており, ほぼ理想的な複合強化が実現されていると考えられる. 一方, 133wt.% 黒インク押出材 (TiC 体積分率: 9.52vol.%) は理論値から外れており, 複合則から算出される値よりも低い硬度を示している. この要因の一つとして, 133wt.% 黒インク押出材中に確認された未反応の CB が考えられる. その一例として SEM-EDS による分析結果を図 5.15 に示す. 画像中の○で囲んだ部分は, 周辺に分散している TiC 粒子よりも, 明らかに高炭素濃度であることが判る. これは, チタン粉末への CB 被覆量が多く, 局所的に凝集状態を形成したために, 反応しきれず残存した CB であると考えられる. このような未反応 CB が存在した場合, 前述の計算による TiC の体積分率は実際よりも大きな値として算出されることになり, これが 133wt.% 黒インク押出材における実験結果が, 理論値より小さい値を示した要因の一つであると考えられる. なお, 133wt.% 黒インク押出材以外では, このような未反応 CB は確認されなかった. 以上の結果より, 固溶強化への寄与分を除いた炭素が全てチタン母相と反応して TiC 強化相を形成したと考えられる 10wt.%~66wt.% 黒インク押出材においては, ほぼ理想的な複合強化が実現されているといえる.

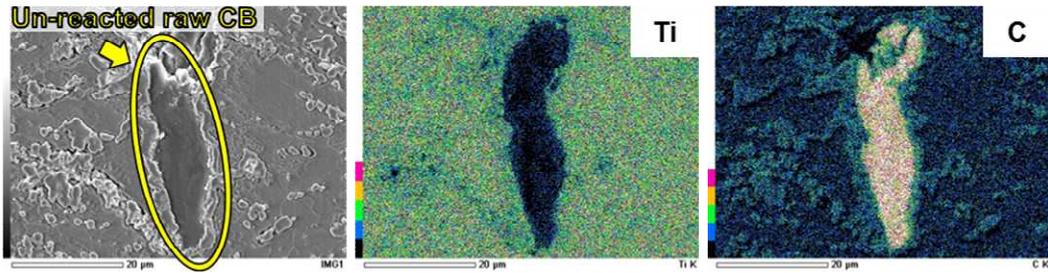


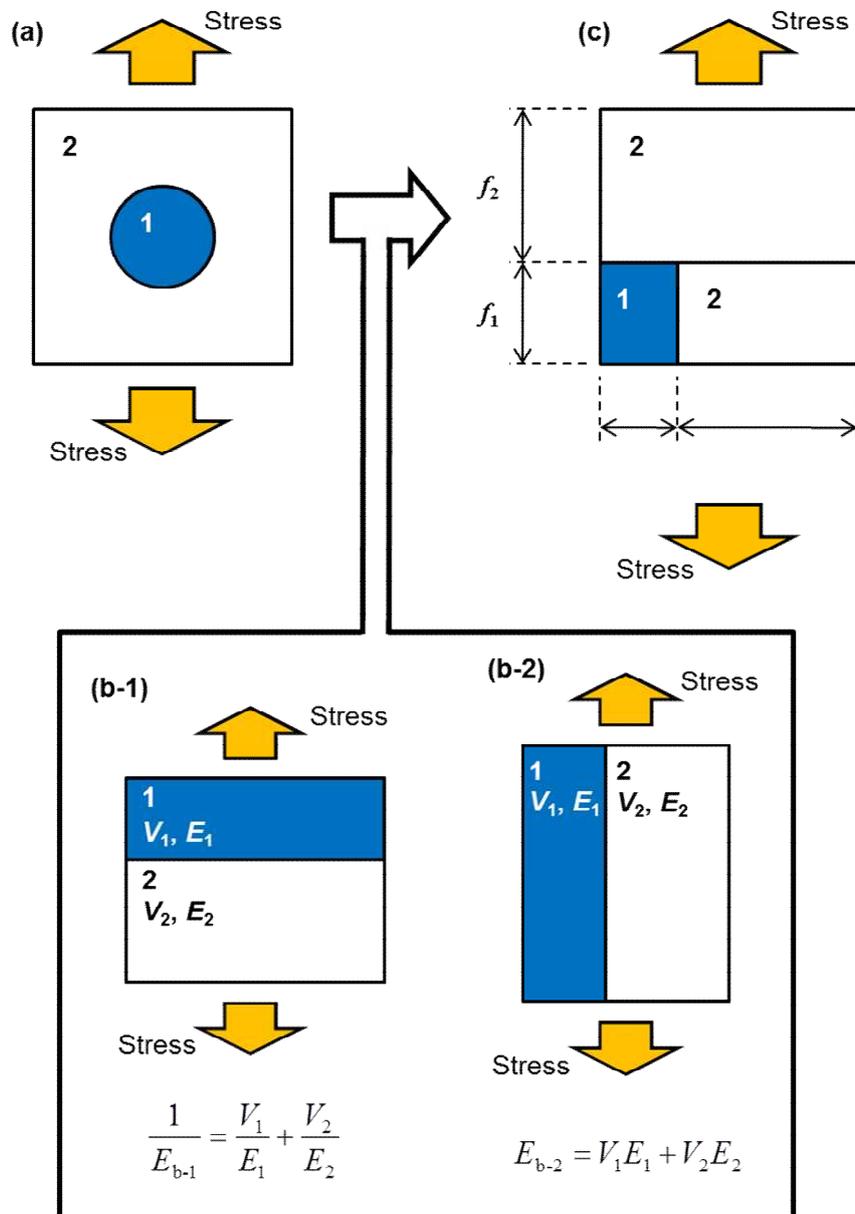
図 5.15 Ti-CB 複合材料における未反応 CB 粒子の SEM-EDS 分析結果

本複合材料におけるヤング率について検討する。ここでは、図 5.16 に示す粒子分散複合材料のモデル[11]に基づいて考察する。まず、図 5.16 (a)のように球状の強化相を考え、強化相と母相とは完全に接着していると仮定する。次に、このモデルに対して、図 5.16 (b-1), (b-2)に示す単純な複合則を適用するため、図 5.16 (c)のように簡略化し、同体積の直方体の強化相が母相中に存在しているモデルを考える。ここで、強化相と母相との弾性的特性の違いから、両者の界面には複雑な応力が生じるが、複合材料全体の弾性的な変形挙動には影響しないと考える。図 5.16 (c)において、引張方向に垂直な方向の量比を ϕ_1 , ϕ_2 , 平行な方向の量比を f_1 , f_2 とし、強化相(1)と母相(2)の体積含有率およびヤング率を、それぞれ V_1 , V_2 および E_1 , E_2 とすると、次の関係が成り立つ[11]。

$$\phi_1 + \phi_2 = 1, \quad f_1 + f_2 = 1, \quad f_1\phi_1 = V_1, \quad f_2 + f_1\phi_2 = V_2 \quad [5.12]$$

なお、強化相のアスペクト比を f_1/ϕ_1 とする。以上より、複合材料のヤング率 E_C は次式で与えられる。

$$E_C = \left(\frac{f_1}{\phi_1 E_1 + \phi_2 E_2} + \frac{f_2}{E_2} \right)^{-1} \quad [5.13]$$



1: Reinforcement	2: Matrix
V_1 : Volume fraction of reinforcement	V_2 : Volume fraction of matrix
E_1 : Young's modulus of reinforcement	E_2 : Young's modulus of matrix

図 5.16 自己生成 TiC 粒子分散チタン複合材におけるヤング率の算出方法

式【5.13】から算出した計算値と実験結果の関係を図 5.17 に示す. このとき, 前述の硬度に関する検討と同様, $E_2 = E_{Ti}$ には 5wt.% 黒インク押出材のヤング率を用いた. また, $E_1 = E_{TiC}$ には, 参考文献[27]に記載されている値

(450GPa)を用いた。実験結果と計算値は良く一致を示している。よって、ヤング率に対する解析結果からも、TiC 粒子が分散する場合、その複合強化により力学特性を議論できることが判った。

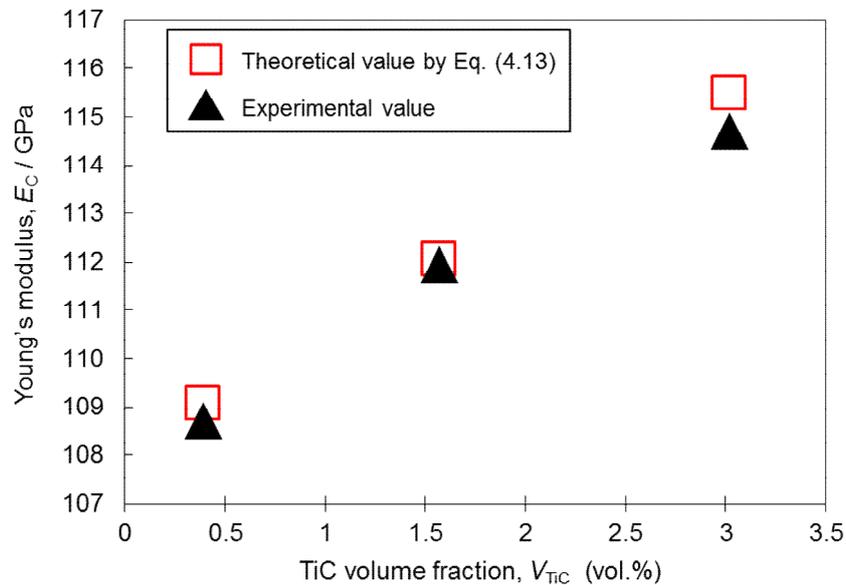


図 5.17 TiC 生成量とヤング率の関係(実測値と計算値の比較)

以上の硬度およびヤング率に対する検討結果より、未反応の CB が確認された 133wt.%黒インク押出材を除けば、本複合材料においては、ほぼ理想的な複合強化が成立することが確認でき、複合強化を前提とした材料設計が、本研究の対象である CB 分散純チタン基複合材料においても適用できると考えられる。そこで、このように理想的な複合強化が成立した要因について考察する。複合則の理論モデルにはいくつかの仮定が含まれており、その一つとして『母相と強化相との完全接着』が挙げられる。これは、ヤング率の計算式を導く際にも使用した仮定である。つまり、本複合材料においては、チタン母相と TiC 粒子の界面強度が TiC 粒子そのものの強度を上回り、負荷した応力が損失なく、チタン母相から TiC 粒子へと伝達されることによって、強化相との複合化の効果が最大限に得られたと考えられる。これを検証するため、0.2%YS の直前と直後で引張試験を中止した試験片(66wt.%黒インク押出材から作製した)を用意し、それぞれの試験片に対して SEM による組織観察を行った。その結果を図 5.18 に示す。(a)に見るように 0.2%YS 直前の

試験片においては、TiC が変形したような様子はほぼ確認できなかったが、(b)に示すように 0.2%YS 直後の試験片では、引張方向に対して垂直な方向に割れを生じた多数の TiC 粒子を確認した。これは、チタン母相と TiC 粒子の界面強度が TiC 粒子そのものの強度を上回っていることを示している。このようにチタン母相／TiC 強化相の界面は、理想的な複合強化を実現するのに十分な強度を有しているといえる。なお、本観察から確認された結果と同様の現象は、他の Ti-TiC 複合材料や Ti alloy-TiC 複合材料においても報告されている[25, 28]。以上の結果より、黒インク液濃度が 10wt.%以上の押出材（133wt.%黒インク押出材は除く）における力学特性の向上は、TiC 粒子の生成量を考慮した複合強化によって定量的に説明できる。

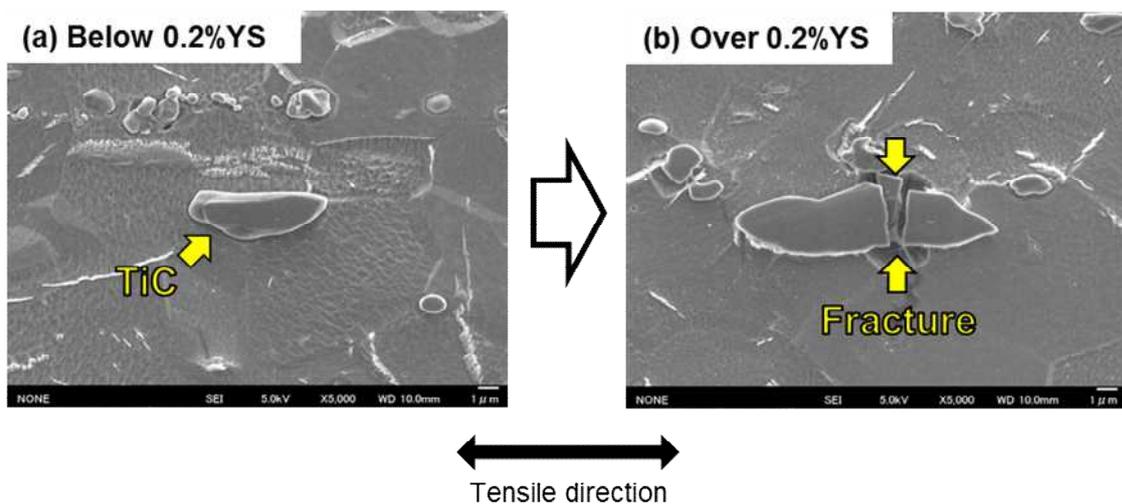


図 5.18 引張試験課程での組織変化：0.2%耐力付加前(a), 0.2%YS 以上の耐力付加時(b)における TiC 粒子の破壊挙動

6. 量産設備を用いた大型素形材の試作および特性評価

これまでに得られた研究成果を用いて、本事業の最終目標である大型素形材の試作および特性評価を行った。具体的な寸法目標値として幅 40mm、厚み 20mm、全長 3m 以上の矩形断面押出材の作製を試みた。まず、出発原料に関して、チタン粉末は従前と同様、水素化脱水素化熱処理によって作製した平均粒子径 $28\mu\text{m}$ の純チタン粉末(酸素含有量;0.21wt%)とし、インク廃液は図 6.1 に示す使用済みインクカートリッジから取り出したインク吸収体をプラスチック容器内で圧縮・濾過して回収した溶液を原液とした。

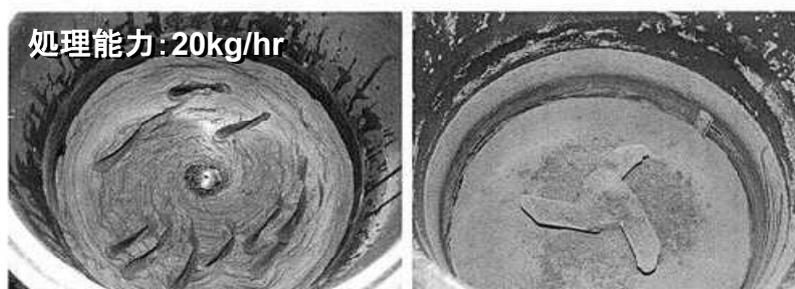


使用済みインクカートリッジ

回収したインク吸収体

図 6.1 使用済みインクカートリッジとインク吸収体

粉末表面への CB 粒子の被覆については、これまで同様にヘンシェルミキサー(容量 25litter)にチタン粉末 20kg と CB 分散インク廃液(2%濃度希釈液)を投入し、常温にて 1hr の混合攪拌処理を行った後、容器内を約 80°C で真空加熱保持することで水分を蒸発・除去した(図 6.2 参照)。



Ti粉末-インクの混合処理中

真空乾燥による水分除去

図 6.2 チタン粉末表面への CB 粒子被覆方法

得られたチタン粉末の表面に関して、SEM 観察を行った結果、図 6.3 に見るようにこれまでの実験室レベルで作製した複合粉末と同様、CB 粒子は凝集

することなく、チタン粉末表面に付着していることを確認した。

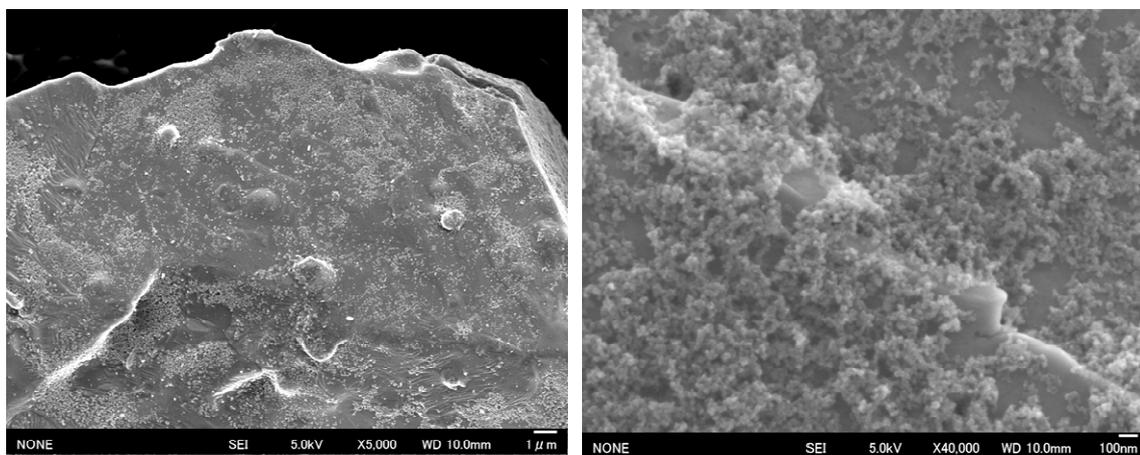


図 6.3 純チタン粉末表面での CB 粒子の付着状況

上記の粉末を用いて熱間押出加工によって素形材を作製するが、押出加工は企業での外注試作加工とし、量産押出機(最大押出荷重 1,800ton)を用いて幅 41mm, 厚み 20mm, 全長 3300~3500mm の押出素材(2本)試作した(図 6.4 参照)。熱間押出加工において、粉末成形体は、同押出機のコンテナ内に粉末を充填して圧縮することで相対密度が 82~86%の固化体ビレットとした。これをアルゴンガスを流入した電気炉内で 1050℃にて 2hrs 加熱した後、直ちに押出加工を施して緻密な素材を作製した。



図 6.4 量産押出機による矩形断面押出材の作製状況

得られた押出材について光学顕微鏡による TiC 生成状況を調査した結果

を以下に示す。組織観察においては、十分な塑性変形が生じている押出材中央部(a)と、圧縮加工のみが付与された端部(ヘタ部)を対象とした。いずれもCB粒子とチタンとの固相反応により生成するTiC粒子の存在が確認されたが、その分散形態は大きく異なる。つまり、前者の大きな加工ひずみが付与された中央部では、TiC粒子は押出方向に沿って配列・分散しているのに対して、圧縮加工を施した端部(b)では、TiC粒子が原料チタンの旧粉末粒界に沿ってネットワーク構造を形成していることが判る。このような組織構造において、脆性なTiC粒子の連結はチタン素材の延性低下を誘発すると考えられる。したがって、本研究の目的である大型素形材の強度とバラツキ評価においては、十分な塑性変形が安定して付与された領域を対象とするため、図6.6に示すように押出材の先端部から200mmは切除し、またヘタ部を除いた後端部から200mmを除いた素材を健全素材(約3m)とした。

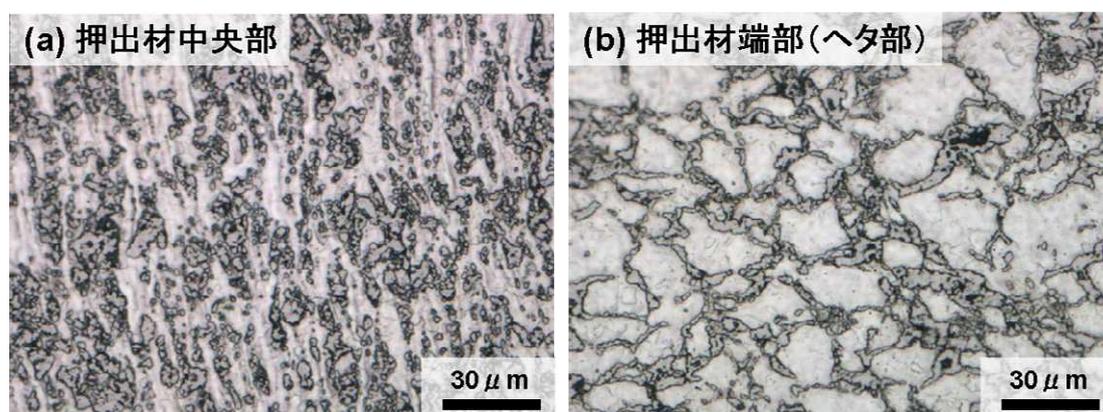


図 6.5 チタン粉末押出試作材の光学顕微鏡組織観察結果

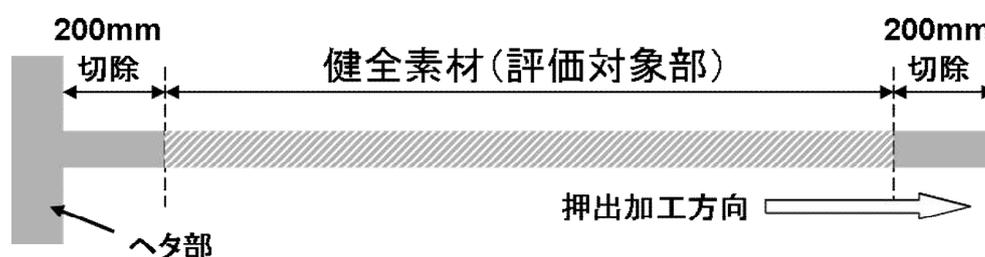


図 6.6 大型押出素材における強度評価対象部

上述のように今回、試作したチタン押出材において健全部長さが約 3m であることから、その両端と中央部の 3 箇所を対象に、引張試験片を各 30 本（計 90 本）採取し、常温引張試験を行って引張強さ、0.2%耐力、破断伸びをそれぞれ調査した。その結果を表 6.1 に示す。なお、酸素・炭素分析は各対象部位から採取した 2 試料の平均値を記載した。

表 6.1 大型チタン素材の引張強度評価結果

	引張強さ (MPa)	0.2%耐力 (MPa)	破断伸び (%)	酸素量 (mass%)	炭素量 (mass%)
前方端部 平均値	1054	925	18.4	0.232	0.725
max-min	14	17	1.9		
標準偏差	3.63	3.88	0.47		
中央部 平均値	1061	936	17.7	0.229	0.727
max-min	11	10	1.4		
標準偏差	3.00	2.54	0.32		
後方端部 平均値	1066	943	17.0	0.231	0.726
max-min	8	10	1.4		
標準偏差	2.45	2.86	0.32		

まず、炭素含有量に関して、3箇所では採取した試料の間で顕著な差異がないことから、今回作製したCB粒子被覆チタン粉末に含まれるCB粒子量はほぼ一定で安定的に被覆処理が可能であるといえる。また酸素量に関しても顕著な差異は無く、また原料粉末の酸素含有量(0.21wt%)と比較しても著しい増加は見られないことから、製造過程での酸化現象は抑制されたと考えられうる。強度特性に関して、前方端部から中央部、後方端部に連れて強度は増大している。組織調査の結果、結晶粒径が徐々に小さくなっていることから前述の Hall-Petch 経験式からも判るように粒界での転位固着による強化機構が作用して引張強さ・耐力が増加したといえる。結晶粒径の変化に関しては、押出加工過程において粉末固化体ビレットの温度は初期の 1050℃から時間経過とともに徐々に低下するため、低温での押出加工となることで結晶粒成長が抑制され、その結果、後方部に連れて結晶粒径が減少したといえる。実験室レベルで同一条件下にて作製した小型押出素材の特性(引張強さ 1015MPa, 0.2%耐力 932MPa, 破断伸び 18.2%)と比較し

て、いずれの部位における強度特性は遜色ない結果であった。さらに、標準偏差 σ ($\pm 3\sigma$) を考慮しても目標値である引張強さ 1000MPa 以上、耐力 750MPa 以上、破断伸び 15% 以上は全て達成しており、今回試作した大型素材では、バラツキ評価の点においても量産素材と同等の特性を有しており、また量産設備での製造も可能であると結論付けられる。

7. 事業総括

プリンター機器メーカーにて回収された黒インク廃液の再資源化に向けた黒インク廃液の成分調査と熱分解挙動解析を通じて、チタン粉末表面へのカーボンブラック(CB)粒子の均一被覆プロセスを確立した。本プロセスを利用し、CB粒子濃度が異なるインク溶液を用いて自動攪拌装置により Ti-CB 複合粉末を作製する技術を開発した。得られた複合粉末を加圧焼結・熱間押出加工を経て作製したチタン材の強度が汎用チタン合金の特性を凌駕するための CB 粒子被覆量の適正範囲を抽出すると共に、本チタン材料の強化機構を定量的に解明した。最後に、企業が保有する量産用押出設備を用いて素材のスケールアップ化と特性バラツキ評価を中心に、実用化技術としての有用性を検証すると共に、本事業で提案・開発するリサイクル製法の製造工程への適用可能性を実証した。回収した黒インク廃液の再資源化に向けた黒インク廃液の成分調査と熱分解挙動解析を通じて、チタン粉末表面へのカーボンブラック(CB)粒子の均一被覆プロセスを確立した。本プロセスを利用して、CB粒子濃度が異なるインク溶液を用いて Ti-CB 複合粉末を作製し、それを加圧焼結・熱間押出加工を経て作製したチタン材の強度が汎用チタン合金の特性を凌駕するための CB 粒子被覆量の適正範囲を抽出すると共に、本チタン材料の強化機構を定量的に解明した。最後に、企業が保有する量産用押出設備を用いて素材のスケールアップ化と特性バラツキ評価を中心に、実用化技術としての有用性を検証すると共に、本事業で提案・開発するリサイクル製法の製造工程への適用可能性を実証した。得られた結果の概要を以下に示す。

- 1) 回収した黒インク原液に対する熱重量分析の結果、有機系成分は423K付近から熱分解を開始し、約673Kにて熱分解を完了した。また、黒インク液による湿式プロセスおよび大気乾燥を行った粉末に対して、温度条件を変えて熱処理を施した結果、熱処理温度を673K以上に管理することで、有機系成分を完全に熱分解除去できることを確認した。これらの調査結果を考慮した上で、実際の熱処理温度を873Kと決定した。
- 2) 複合粉末表面におけるCB被覆状態について調査した結果、CB粒子は黒インク液の濃度に関わらず、粉末表面に均一単分散被覆されており、粗大な凝集体は確認されなかった。また、黒インク液の濃度と複合粉末の炭素含有量との間には、良い線形関係が成り立つことから、黒インク液の濃度を変更するだけで、容易に、かつ精度良く、粉末へのCB被覆量を制御できる。さらに、複合粉末作製時の安全性の観点から、複合粉末表面におけるCB粒子とチタンの界面構造について調査した結果、両者の界面では部分的結合が生じており、そこにはTiCが生成していることが判った。この反応生成物を介してCB粒子がチタン粉末表面に固定されることで、CB粒子の脱落・飛散が抑制された。このことから、本プロセスによれば、原料段階から一貫してCB微粉末の飛散を伴わない、安全な複合粉末作製を実現できることが示された。またTiC生成における固相反応率は90.2%であり、目標値90%を超えることを確認した。
- 3) 実験室レベルで作製した小型素材（直径φ7mm）では、引張強さ1015MPa、0.2%耐力932MPa、破断伸び18.2%（炭素含有量0.73%）であり、目標値（>1000MPa、>750MPa、>15%/汎用チタン合金）を凌駕することを確認した。
- 4) 本材料の強化機構に関して、チタン母相中への添加炭素固溶による固溶強化とTiC反応粒子による複合強化であり、特に、後者ではTiC分散粒子とチタン素地との界面強度が優れているため、ほぼ理想的な複合則が成立した。
- 5) 量産用押出機を用いて試作した大型素形材（幅41mm、厚み20mm、全長3200~3500mm）において、引張強さ、耐力、破断伸びのいずれにお

いても、平均値 $\pm 3\sigma$ (σ :標準偏差)は上述した目標値を満足した。なお、押出過程での素材温度の低下に伴い、押出素材の後方部では結晶粒の微細化に起因する強度増加現象を確認した。

参考文献

第1章

- [1] インクカートリッジ里帰りプロジェクト。 <http://www.inksatogaeri.jp/>
- [2] <http://www.epson.jp/support/cartridge/recycle/index.htm> [EPSON]
- [3] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature, Vol.354, pp. 56-58, 1991.
- [4] C.S. Goh, J. Wei, L.C. Lee, M. Gupta. Simultaneous enhancement in strength and ductility by reinforcing magnesium with carbon nanotubes. Materials Science and Engineering A, Vol. 423, pp. 153-156, 2006.
- [5] S.A. Gordeyev, F.J. Macedo, J.A. Ferreira, F.W.J. van Hattum, C.A. Bernardo. Transport properties of polymer-vapour grown carbon fibre composites. Physica B, Vol. 279, pp. 33-36, 2000.
- [6] R.D. Patton, C.U. Pittman Jr, L. Wang, J.R. Hill, A. Day. Ablation, mechanical and thermal conductivity properties of vapor grown carbon/phenolic matrix composites. Composites: Part A, Vol. 33, pp. 243-251, 2002.
- [7] 荒井政大, 桑原敏和, 林部真悟, 高橋幸彦, 遠藤守信, 杉本公一. カーボンナノファイバー強化プラスチックの機械的特性の評価. 日本機械学会論文集(A編), 70巻, 700号, pp. 1791-1797, 2004.
- [8] H. Fukuda, H. Imai, K. Kondoh, B. Fugetsu. Composite magnesium powder coated with un-bundled carbon nanotubes(CNT) and characteristics of its extruded material. ICM&P 2008, Proceedings of the 3rd International Conference on Material and Processing, USA, October 7-10, 2008.

- [9] J.F. Silvain, C. Vincent, J.M. Heintz, N. Chandra. Novel processing and characterization of Cu/CNF nanocomposite for high thermal conductivity applications. *Composites Science and Technology*, Vol. 69, pp. 2474-2484, 2009.
- [10] B. ABBASIPOUR, B. NIROUMAND, S.M. MONIR VAGHEFI. Compcasting of A356-CNT composite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 20, pp. 1561-1566, 2010.
- [11] H. Imai, H. Fukuda, B. Fugetsu, K. Kondoh. Characteristics of Hot Extruded Composite Metals Dispersed with Un-bundled CNTs. *ICMAT & IUMRS-ICA 2009, Symposium H*, Singapore, June 28-July 03, 2009.
- [12] T. Threrujirapapong, K. Kondoh, H. Imai, J. Umeda, B. Fugetsu. Advantages of a Wet Process for the Production of Ti Matrix Composite Reinforced with Carbon Nano Materials by Powder Metallurgy Route. *PM2010 World Congress - Ti Alloys & Ti Based Composites*, 2010.
- [13] T. Threrujirapapong, K. Kondoh, H. Imai, J. Umeda, B. Fugetsu. Mechanical Properties of a Titanium Matrix Composite Reinforced with Low Cost Carbon Black via Powder Metallurgy Processing. *Materials Transactions*, Vol. 50, No. 12, pp. 2757-2762, 2009.
- [14] E.W. Collings. *Materials Properties Handbook, Titanium Alloys*. ASM, 1995.
- [15] 里卓郎. 神戸製鋼におけるチタンの技術開発および用途開発と将来の展望. *神戸製鋼技報*, Vol. 49, No. 3, pp. 2-6, 1999.
- [16] 日本チタン協会(編). *現場で生かす金属材料シリーズ チタン*. 工業調査会, 2007.
- [17] 大野卓哉, 久保田正広. 純チタンの硬さおよび構成相に及ぼすメカニカルミリング雰囲気の影響. *軽金属*, 第 60 巻, 第 12 号, pp. 647-653, 2010.
- [18] J. Keskinen, A. Pogany, J. Rubin, P. Ruuskanen. Carbide and

hydride formation during mechanical alloying of titanium and aluminium with hexane. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 196, pp. 205-211, 1995.

[19] X. Wu, J. del Prado, Q. Li, A. Huang, D. Hu, M.H. Loretto. Analytical electron microscopy of C-free and C-containing Ti-15-3. *Acta Materialia*, Vol. 54, pp. 5433-5448, 2006.

[20] J.M. Cordoba, M.D. Alcala, M.J. Sayagues, M.A. Aviles, C. Real, F.J. Gotor. Nitriding study of titanium silicide intermetallics obtained by mechanical alloying. *Intermetallics*, Vol. 16, pp. 948-954, 2008.

[21] 仲井正昭, 新家光雄, 赤堀俊和, 石川浩史, 小川道治. 生体用 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金のミクロ組織および機械的性質に及ぼす酸素含有量の影響. *日本金属学会誌*, 第 72 巻, 第 12 号, pp. 960-964, 2008.

[22] 古原忠, 安中聡, 牧正志. Ti-V 合金の微細組織におよぼす炭素添加の影響. *日本金属学会誌*, 第 72 巻, 第 12 号, pp. 942-948, 2008.

[23] 吉村知浩, 今井久志, 近藤勝義. 純チタンの結晶粒微細化と酸化物分散強化. *日本金属学会誌*, 第 73 巻, 第 10 号, pp. 768-772, 2009.

第2章

[1] 日本画像学会 (編), 藤井雅彦 (監修). シリーズ「デジタルプリンタ技術」 インクジェット. 東京電機大学出版局, 2008.

[2] H. Conrad. EFFECT OF INTERSTITIAL SOLUTES ON THE STRENGTH AND DUCTILITY OF TITANIUM. *Progress in Materials Science*, Vol. 26, pp. 123-403, 1981.

[3] 大野卓哉, 久保田正広. メカニカルミリング法と放電プラズマ焼結法による高強度純チタンの作製とその特性. *軽金属*, 第 59 巻, 第 12 号, pp. 659-665, 2009.

[4] K. Kondoh, T. Threrujirapapong, H. Imai, J. Umeda, B. Fugetsu. Characteristics of powder metallurgy pure titanium matrix composite reinforced with multi-wall carbon nanotubes. *Composites Science*

and Technology, Vol. 69, pp. 1077-1081, 2009.

[5] C. Arvieu, J.P. Manaud, J.M. Quenisset. Interaction between titanium and carbon at moderate temperatures. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 368, pp. 116-122, 2004.

[6] 高木節雄, 津崎兼彰. 材料組織学. 朝倉書店, 2006.

[7] M. E. Nixon, O. Cazacu, R. A. Lebensohn. Anisotropic response of high-purity α -titanium: Experimental characterization and constitutive modeling. International Journal of Plasticity, Vol. 26, pp. 516-532, 2010.

[8] 社団法人日本金属学会 (編). 材料開発のための顕微鏡法と応用写真集. 2006.

第3章

[1] 日本画像学会 (編), 竹内学, 多田達也 (監修). シリーズ「デジタルプリンタ技術」 ケミカルトナー. 東京電機大学出版局, 2008.

[2] 日本顔料技術協会 (編). 新版 顔料便覧. 誠文堂新光社, 1968.

[3] P. CIAMBELLI, M. D'AMORE, V. PALMA, S. VACCARO. Catalytic Oxidation of an Amorphous Carbon Black. COMBUSTION AND FLAME, Vol. 99, pp. 413-421, 1994.

[4] K. Kondoh, H. Fukuda, J. Umeda, H. Imai, B. Fugetsu, M. Endo. Microstructural and mechanical analysis of carbon nanotube reinforced magnesium alloy powder composites. Materials Science and Engineering A, Vol. 527, pp. 4103-4108, 2010.

[5] T. Threrujirapapong, K. Kondoh, H. Imai, J. Umeda, B. Fugetsu. Advantages of a Wet Process for the Production of Ti Matrix Composite Reinforced with Carbon Nano Materials by Powder Metallurgy Route. PM2010 World Congress - Ti Alloys & Ti Based Composites, 2010.

- [6] H. Imai, H. Fukuda, B. Fugetsu, K. Kondoh. Characteristics of Hot Extruded Composite Metals Dispersed with Un-bundled CNTs. ICMAT & IUMRS-ICA 2009, Symposium H, Singapore, June 28-July 03, 2009.
- [7] H. Arik. Effect of mechanical alloying process on mechanical properties of α -Si₃N₄ reinforced aluminum-based composite materials. *Materials and Design*, Vol. 29, pp. 1856-1861, 2008.
- [8] G. Zhang, A. K. Schlarb, S. Tria, O. Elkedim. Tensile and tribological behaviors of PEEK/nano-SiO₂ composites compounded using a ball milling technique. *Composites Science and Technology*, Vol. 68, pp. 3073-3080, 2008.
- [9] カーボンブラック協会. カーボンブラック取扱安全指針. 2003.
- [10] T. Threrujirapapong, K. Kondoh, H. Imai, J. Umeda, B. Fugetsu. Mechanical Properties of a Titanium Matrix Composite Reinforced with Low Cost Carbon Black via Powder Metallurgy Processing. *Materials Transactions*, Vol. 50, No. 12, pp. 2757-2762, 2009.

第4章

- [1] K. Kondoh, T. Threrujirapapong, H. Imai, J. Umeda, B. Fugetsu. Characteristics of powder metallurgy pure titanium matrix composite reinforced with multi-wall carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*, Vol. 69, pp. 1077-1081, 2009.
- [2] C. Arvieu, J.P. Manaud, J.M. Quenisset. Interaction between titanium and carbon at moderate temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 368, pp. 116-122, 2004.
- [3] 高木節雄, 津崎兼彰. 材料組織学. 朝倉書店, 2006.
- [4] M. E. Nixon, O. Cazacu, R. A. Lebensohn. Anisotropic response of high-purity α -titanium: Experimental characterization and constitutive modeling. *International Journal of Plasticity*, Vol. 26, 516-532, 2010.

第5章

- [1] 美馬源次郎 監修. チタン合金状態図集 -最近 20 年間のソ連における研究の集録-. 東レ経営研究所, 1986.
- [2] 加藤誠軌. セラミックス基礎講座 3 X線回折分析. 内田老鶴圃, 1990.
- [3] H. Conrad. EFFECT OF INTERSTITIAL SOLUTES ON THE STRENGTH AND DUCTILITY OF TITANIUM. Progress in Materials Science, Vol. 26, pp. 123-403, 1981.
- [4] 早稲田嘉夫. X線構造解析. 内田老鶴圃, 1998.
- [5] T. Threrujirapapong, K. Kondoh, H. Imai, J. Umeda, B. Fugetsu. Advantages of a Wet Process for the Production of Ti Matrix Composite Reinforced with Carbon Nano Materials by Powder Metallurgy Route. PM2010 World Congress - Ti Alloys & Ti Based Composites, 2010.
- [6] K. Kondoh, T. Threrujirapapong, H. Imai, J. Umeda, B. Fugetsu. Characteristics of powder metallurgy pure titanium matrix composite reinforced with multi-wall carbon nanotubes. Composites Science and Technology, Vol. 69, 1077-1081, 2009.
- [7] W. D. キャリスター 著, 入戸野修 監訳. 材料の科学と工学[2] 金属材料の力学的性質. 培風館, 2009.
- [8] 丸山直紀, George D.W. Smith. α 鉄再結晶中の Nb, Mo による Solute Drag 効果の定量解析. 新日鉄技報, 第 381 号, pp. 31-34, 2004.
- [9] K. Okazaki, K. Morinaka, H. Conrad. Grain Growth Kinetics in Ti-C alloys. Vol. 14, 208-212, 1973.
- [10] 長嶋晋一. 集合組織. 丸善株式会社, 1984.
- [11] 日本材料学会. 改訂 機械材料学. 日本材料学会, 第 8 版, 2009.
- [12] K.K. Denga, K. Wua, X.J. Wanga, Y.W. Wua, X.S. Hua, M.Y. Zhenga, W.M. Ganb, H.G. Brokmeierb. Microstructure evolution and mechanical properties of a particulate reinforced magnesium matrix

composites forged at elevated temperatures. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527, 1630-1635, 2010.

[13] 岸輝雄 監修, 鈴木洋夫, 原田健一郎 訳. チタンテクニカルガイド
ー基礎から実務までー. 内田老鶴圃.

[14] 幸田成康. ー構造欠陥を主にしたー 改訂 金属物理学序論. コロナ
社, 1964.

[15] R. I. Jaffee. *The Physical Metallurgy of Titanium Alloys*. *Progress
in Metal Physics*, Vol. 7, 65-163, 1958.

[16] Edited by Robert W. CAHN, Peter HASSEN. *PHYSICAL
METALLURGY* Fourth, revised and enhanced edition VOLUME III.
NORTH-HOLLAND, 1996.

[17] 加藤雅治. 入門転位論. 裳華房, 2003.

[18] T. Yoshimura, T. Threrujirapapong, H. Imai, K. Kondoh.
*Mechanical Properties of Oxide Dispersion Strengthened Pure
Titanium Produced by Powder Metallurgy Method*. The 7th Pacific Rim
International Conference on Advanced Materials and Processing,
Cairns Australia, August 2-6, 2010.

[19] 小林佑規, 田中義照, 松岡一祥, 木下和宏, 宮本淳之, 村田秀則.
純チタン鍛造材の引張および疲労強度に及ぼす鍛錬成形比および結晶粒
径の影響. *材料*, Vol. 54, No. 1, pp. 66-72, 2005.

[20] W.J. Lu, D. Zhang, X.N. Zhang, R.J. Wu, T. Sakata, H. Mori.
*Microstructure and tensile properties of in situ
(TiB+TiC)/Ti6242(TiB:TiC=1:1) composites prepared by common
casting technique*. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 311,
142-150, 2001.

[21] S. Ranganath, M. Vijayakumar, J. Subrahmanyam.
*Combustion-assisted synthesis of Ti-TiB-TiC composite via the
casting route*. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 149, 253-257,
1992.

- [22] D.R. Ni, L. Geng, J. Zhang, Z.Z. Zheng. Fabrication and tensile properties of in situ TiBw and TiCp hybrid-reinforced titanium matrix composites based on Ti-B₄C-C. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 478, 291-296, 2008.
- [23] H.T.Tsang, C.G.Chao, C.Y.Ma. IN SITU FRACTURE OBSERVATION OF A TiC/Ti MMC PRODUCED BY COMBUSTION SYNTHESIS. *Scripta Materialie*, Vol. 35, No. 8, 1007-1012, 1996.
- [24] S.C. Tjong, Yiu-Wing Mai. Processing-structure-property aspects of particulate- and whisker- reinforced titanium matrix composites. *Composites Science and Technology*, Vol. 68, pp. 583-601, 2008.
- [25] M. H. LORETTO, D. G. KONITZER. The Effect of Matrix Reinforcement Reaction on Fracture in Ti-6Al-4V-Base Composites. *METALLURGICAL TRANSACTIONS A*, Vol. 21A, pp. 1579-1587, 1990.
- [26] E. Yun, K. Lee, S. Lee. Improvement of high-temperature hardness of (TiC, TiB)/Ti-6Al-4V surface composites fabricated by high-energy electron-beam irradiation. *Surface and Coatings Technology*, Vol. 184, 74-83, 2004.
- [27] D. Vallauri, I.C. At'ias Adri'an, A. Chrysanthou. TiC-TiB₂ composites: A review of phase relationships, processing and properties. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, 1697-1713, 2008.
- [28] 荒木弘安, 石川朗, 石井仁, 東郷敬一郎. メカニカルアロイング法により作製した TiC 粒子強化チタンの機械的性質. *粉体および粉末冶金*, 第 43 巻, 第 10 号, 1247-1252, 1996.

学術論文・学会発表等

(1) 学術論文

1. T. Mimoto, N. Nakanishi, J. Umeda, K. Kondoh, Mechanical properties and strengthening mechanism of pure Ti powder composite material reinforced with carbon nano particles, Transactions of JWRI, 40 (2011) 63-68.

(2) 国内学会発表

1. 三本嵩哲, 中西望, 吉村知浩, T. Threrujirapapong, 梅田純子, 近藤勝義: 黒インク廃液中のカーボンブラックを利用したチタン基複合材料の機械的特性, 軽金属学会 第 120 回春期大会, 417-418, (2011.05.20-22).
2. 三本嵩哲, T. Threrujirapapong, 梅田純子, 近藤勝義: 黒インク廃液中のカーボンブラックを利用した複合チタン粉末とその粉末押出材の特性, 日本機械学会 2011 年度年次大会, (2011.09.11-14).
3. 近藤勝義, 三本嵩哲: 湿式プロセスを含む粉末冶金法によって作製した炭素ナノ粒子強化純チタン基複合材料の組織と力学特性, 日本鉄鋼協会 第 162 回秋季講演大会, 916, (2011.09.20-22).
4. 三本嵩哲, 近藤勝義: 湿式プロセスを含む粉末冶金法によって作製した炭素ナノ粒子強化純チタン基複合材料の組織と力学特性, 日本鉄鋼協会 第 162 回秋季講演大会, CAMP-ISIJ Vol.24, 916, 大阪, (2011.09.20-22).
5. 三本嵩哲, 梅田純子, 近藤勝義: インク廃液リサイクルプロセスの構築に向けたTi/CB粒子複合材料化技術の開発とその評価, 日本機械学会 第 20 回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2012), 718, 大阪, (2012.11.30-12.2).

(3) 国際会議講演

1. T. Mimoto, N. Nakanishi, T. Threrujirapapong, J. Umeda and K. Kondoh: Composite Titanium Powder Coated with Carbon Black

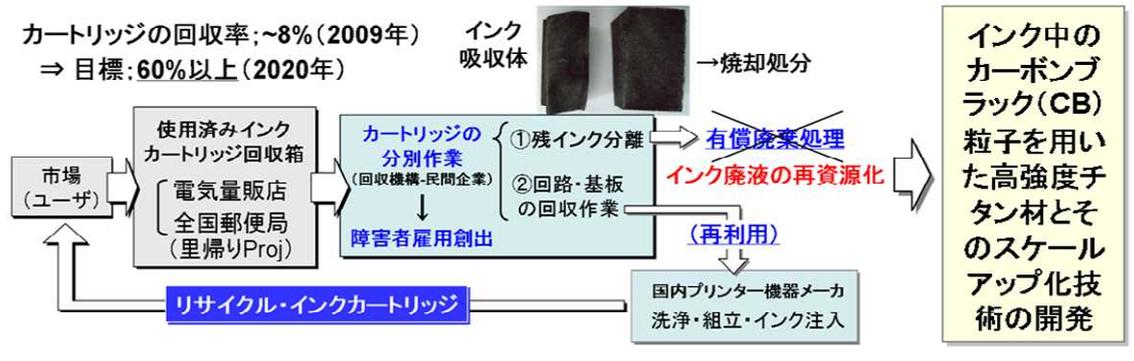
Particles Using Wasted Black Ink and Mechanical Properties of Its Extruded Material, Materials Science & Technology 2011 Conference & Exhibition, Columbus USA, (October 16-20, 2011).

(4) 受賞

1. 三本嵩哲, 中西望, 吉村知浩, T. Threrujirapapong, 梅田純子, 近藤勝義: 軽金属学会 第 120 回春期大会 優秀発表賞, 黒インク廃液中のカーボンブラックを利用したチタン基複合材料の機械的特性, (2011.05.20-22).
2. 三本嵩哲: 軽金属学会・平成 24 年度軽金属希望の星賞, (2013.1.30)
3. 三本嵩哲: 大阪大学工業会賞, ユビキタス軽元素を活用した純チタン基材料の微細構造制御と高強靱化機構の解明, (2013.3.22).

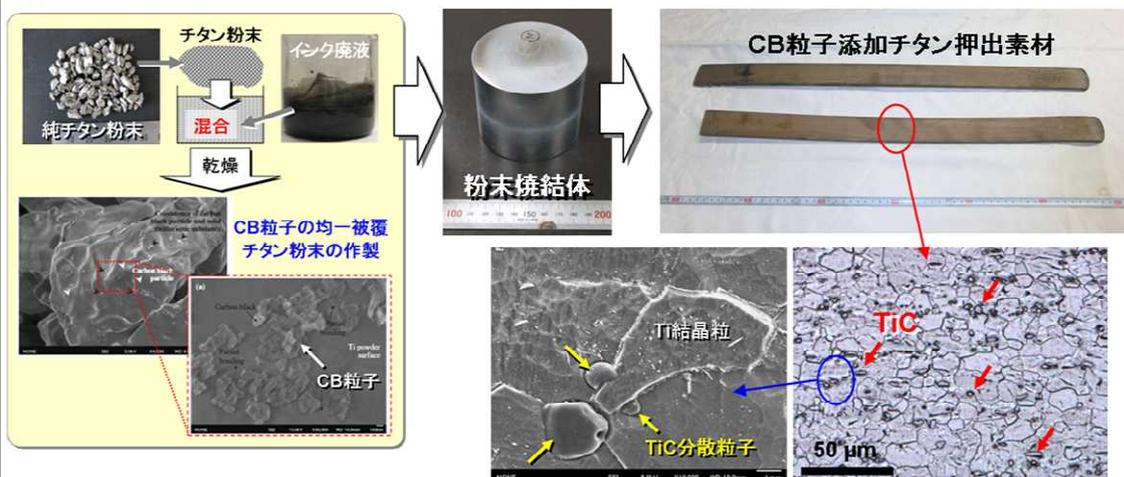
【研究背景と目的】

カートリッジの回収率; ~8% (2009年)
⇒ 目標: 60%以上 (2020年)

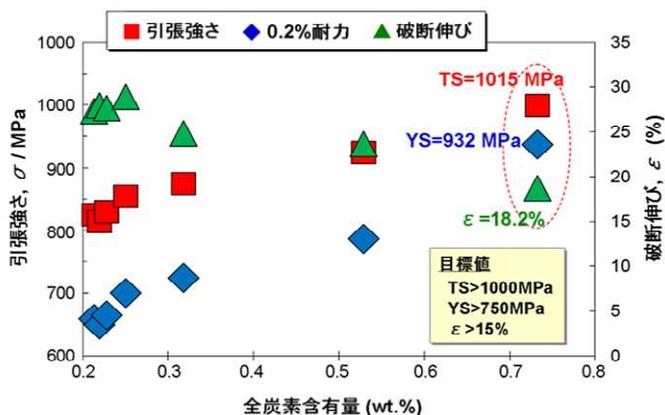


【研究成果】

①インク廃液を用いたCB粒子被覆チタン粉末と焼結押出材の作製プロセス



②TiC粒子分散による純チタン材の高強度化



③量産設備での本開発チタン材の試作と特性バラツキ評価



Recycling process of wasted ink for fabrication of high strength titanium reinforced with carbon black particles

Katsuyoshi KONDOH

(Joining and Welding Research Institute, Osaka University)

Junko UMEDA

(Joining and Welding Research Institute, Osaka University)

Bunshi FUGETSU

(Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University)

ABSTRACT

In this project, the advanced recycling process of wasted ink solution contained in the inkjet printer cartridges has been established by using carbon black (CB) nano-particles of the ink solution as raw materials to strengthen pure titanium (Ti) powder materials. The requirements of the pure Ti based materials reinforced with CB particles were superior mechanical properties to the commercialized conventional Ti alloy (Ti-6%Al-4%V) such as more than 1000 MPa ultimate tensile strength (UTS), >750 MPa yield stress (YS) and >15 % elongation ductility. The coating process of CB particles on the Ti powder surface using the ink solution was developed through investigation of ink compositions and its thermal resolution property. This is because the original organic elements contained in the ink caused the small pores as materials defects of the Ti materials when the CB particles coated Ti composite powders were sintered at high temperature about 1073-1273 K. TG-DTA approach suggested that the thermal resolution of the organic elements started at 423 K and completely finished at 673 K, and resulted in the heat treatment temperature of the above Ti composite powders as 873 K in this study.

It was also clarified that the use of ink solution was a safe and human benign process to prepare the Ti powder coated with CB nano-particles effectively because CB particles never swirled in the air during mixing them with Ti powders. After consolidation of these powders as full-dense materials via compaction, sintering and hot extrusion in solid-state, they were served to investigate the effect of CB particles on their microstructural and mechanical properties. In particular, the strengthening behavior of this material was discussed from traditional strengthening mechanism points of view such as carbon solid solution and in-situ formed TiC particle dispersion effects. X-ray diffraction (XRD) analysis showed two important results; solid solution of carbon elements originated from CB particles and TiC formation via solid-state reaction between CB particles and Ti powders during sintering. The extruded Ti materials with 0.73 wt% CB nano-particles fabricated by the laboratory-scale equipments revealed that 1015 MPa UTS, 932 MPa YS and 18.2 % elongation. These properties completely satisfied the required targets in this study as mentioned above. According to the optimized process conditions in preparation of Ti materials with CB nano-particles using the wasted ink solution, the scale-up materials, having 41mm width, 20mm thickness and 3200-3500mm length, were successfully fabricated by mass-production equipments installed in the industries, and indicated the same mechanical strength and ductility performance as the small-scale specimens. From a viewpoint of statistical method approach, the above mechanical properties were remarkably superior to the requirement in this study by considering their standard deviation values ($\pm 3\sigma$) through the mechanical testing via using 30 pieces of tensile test specimens. It was summarized that the recycling process of the wasted ink solution containing CB nano-particles was effective

to fabricate high strength pure Ti materials showing the superior mechanical performance to conventional Ti alloys in mass-production usage.

Keywords

Black ink, Carbon black particles, Titanium, Solid solution strengthening