

# 藤森科学技術振興財団 研究実施概要報告書

(西暦) 2023年 5月 30日

公益財団法人藤森科学技術振興財団  
理事長 藤森 明彦 殿

藤森科学技術振興財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 大阪大学 接合科学研究所

職 名 教授

氏 名 梅田 純子

梅  
田

## 【提出書類】

### (1) 研究実施概要報告書(本紙)

添付書類(A4版 3枚以内): 研究状況を示す写真等の資料

### (2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書

領収書を添付しない場合: 支払一覧表と支払部門担当者確認署名

(1)テーマ

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

スポンジチタン廃材のアップグレードリサイクル技術開発

(2)本研究の期間

(西暦) 2023年4月 ～ 2024年3月

(3)本研究の目的

資源的に豊富なチタン(9番目に多い地殻構成元素, Ti)は、アルミニウムに次ぐコモンメタルになり得るポテンシャルを有するが、素材価格が高いためにその普及量はアルミニウムに比べて圧倒的に少ない。その理由の一つとして、還元工程において高温のチタンが接するステンレス製容器から最大約8%の鉄成分がスポンジ表面に混入するため、鉄と酸素が濃化する底部と側面部(全体の約20%)を切除する。その結果、材料歩留まりが低下し、素材価格の上昇を生む。このような工程内廃材は鉄鋼添加剤として利用され、その価格は約300円/kgと、スポンジチタン製品に対して約1/5と極めて安価である。言い換えると、工程内廃材をチタン原料として経済性良く再生(リサイクル)できれば、廉価なチタン合金が生まれ得る。そこで本研究では、水素といった通常の金属では「負の成分」とされる元素を活用し、上記の工程内廃材から直接再生したチタン粉末を用いてプレス成形を必要としない非真空焼結固化製法を確立する。そして、再生材の力学特性がバージン材を凌駕することを実証する。このように本提案では、従前の常識を覆すチタンの独創的かつ革新的なリサイクル技術に係る合金・プロセス設計の構築を目指しており、これを通じてチタン素材価格の低コスト化に貢献する。

(4)本研究の概要

軽金属であるチタンは、抜群の耐腐食性と高比強度、優れた生体親和性を有し、航空機用途や医療分野での需要が主であり、新規分野として燃料電池セパレータ用途に関して、日米中を中心に世界的な需要が拡大している。さらに、コロナ禍からの経済回復による航空機産業におけるチタン需要の急速な増加と、スポンジチタンの生産量で世界3位、4位のロシア、ウクライナにおける物流供給の長期不安定化といった要因によって、チタン原料の供給量不足と鉬石価格の急上昇といった問題が生じている。ゆえに、前述したチタン素材の高価格といった課題に加えて、世界的な外部環境変化による更なる素材価格の上昇を抑えるには、工程内廃材の直接再資源化技術の早期実用化が不可欠である。

そこで本研究では工程内廃材をチタン原料としてのアップグレードリサイクル技術開発を目指す。具体的には、従来の溶解製法と異なり非溶解法である固相焼結法を基盤に、水素化熱処理により廃材チタン原料の粉碎加工を施して、粉末冶金用原料として利用できるチタン粉体試料の作製する。また、得られた廃材チタン粉末に含まれる高濃度の鉄や酸素を、チタン焼結材の高強度化元素として有効利用できること実証すべく、力学特性評価を行う。

(5)本研究の内容及び成果

スポンジチタンは、中間原料である四塩化チタン (TiCl<sub>4</sub>) をマグネシウム還元法 (クロール法) によりを製造している。その還元工程で不純物の酸素や鉄を除去することが極めて難しく、高濃度の鉄や酸素を含んだ部分は廃材となる。このチタン廃材 (図 1) を原料粉末とすべく、まず小片ブロックに切断した後、水素化熱処理を施すことで脆い TiH<sub>2</sub> 相が分散するチタン材を作製して粉碎加工を施した。図 2 に示すように、得られた粉末の平均粒径は 20 μm 程度で角張った形状を呈した。通常の金属では「負の成分」とされる水素元素を積極的に用いて、機械粉碎加工により平均粒子径 20μm を得られ、目標とする粒子径 200 μm 以下を達成した。この水素化熱処理と粉碎加工工程で得られたチタン廃材粉末と市販の純チタン粉末の混合粉末を用いて、1000°C の真空雰囲気中で脱水素・固相焼結処理を施した。この際、昇温条件を適正化することで、TiH<sub>2</sub> 相は 400–700°C の温度域において TiH<sub>2</sub> の熱分解を促すとともに熱分解時に発生する水素ガスを完全に排出し、内部亀裂や欠陥のない焼結体 (相対密度 90%) を作製した。続いて焼結材に対して熱処理と熱間押出加工を施すことで、完全緻密化した押出材を得ることを実証した。なお焼結押出材の水素含有量は、0.005 wt.%以下 (熱処理前の水素含有量 0.008 wt.%) であることを確認した。



図 1 チタン廃材

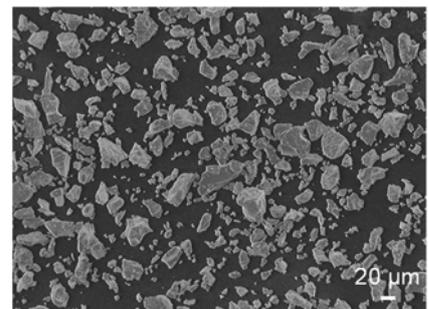


図 2 機械粉碎加工後のチタン粉末 SEM 観察結果

このようにして得られたチタン廃材粉末を利用した押出材の特性評価を微小硬度試験および常温引張試験通じて行った。硬度測定の結果、純チタン押出材と同等の 197.5 HV を示した。また引張試験の結果、本チタン廃材混合粉末押出材の引張強さは、純チタン押出材の引張強さ 451MPa を大幅に上回る 612MPa を呈した。破断伸び値も 30% を大きく超えて十分な延性を示した。この結果、鉄と酸素といった不純物成分を含むチタン廃材の引張強度特性は、純チタン材の力学特性を大幅に上回ることを実証した。



図 3 焼結押出材外観写真

|                | 0.2%YS(MPa) | UTS(MPa) | Elongation(%) |
|----------------|-------------|----------|---------------|
| チタン廃材混合粉末焼結押出材 | 471.5       | 612.2    | 35.0          |
| 純チタン焼結押出材      | 294.6       | 451.0    | 39.5          |

チタン素材の中間原料であるスポンジチタンの製造過程時に廃材となる不純物が高濃度に含まれる塊材を原料として利用すべく、粉末冶金法による直接再生プロセス開発に取り組んだ。その結果、不純物成分を含むチタン廃材の粉末化に成功し、その押出材の力学特性は、純チタン材の力学特性と比較して同等以上の性能を有することを実証した。

## (6) 本研究の考察

上述のように、チタン廃材には高濃度の鉄と酸素を不純物成分が含まれている。鉄と酸素は、それぞれ  $\beta$ -チタン相および  $\alpha$ -チタン相の安定化元素であることから、チタン材作製時に適正な条件で加工することによって、両元素が固溶原子として  $\beta$ -チタン相および  $\alpha$ -チタン相内に存在して、チタン母材強化に寄与すると考える。溶解鋳造法では、凝固・冷却速度が小さいためにそれぞれの元素が濃化・偏析してチタン合金の延性低下を招く。他方、本研究者で行った粉末冶金法では、高温域から急冷することから、図 4 に示すように SEM-EBSD 解析による結晶組織構造を調査した結果、鉄と酸素元素が  $\beta/\alpha$  両相に固溶する微細な等軸結晶粒組織を形成した。 $\alpha$ -チタン相の平均結晶粒径は、純チタン焼結押出材は  $12.4\ \mu\text{m}$  であるのに対して、チタン廃材粉末焼結押出材では  $1.8\ \mu\text{m}$  と、が約 1/10 に減少している。これは、鉄元素によって結晶粒径が著しく減少したと考える。熱間押出加工直前の高温域では、鉄成分を含むことで  $\beta$  相と共に加工方向に並行に配列した  $\alpha + \beta$  の 2 相状態を形成する。この際に、 $\alpha$  単相状態とは異なり、 $\alpha$  相の結晶粒成長を抑制する  $\beta$  相の存在することによって  $\alpha$  相の粒成長が抑制された状態で押出加工が施されたと考える。その結果、微細な等軸結晶粒組織の形成が進行したと考える。このような結晶粒微細化が粒界強化を発現し、チタン材の高強度化に大きく寄与した。

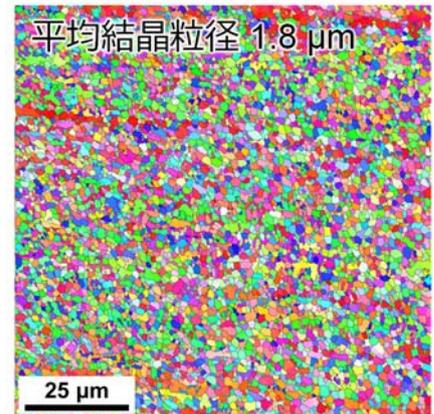


図 4. チタン廃材混合粉末焼結押出材の SEM-EBSD 解析結果

このように、本研究では、スポンジチタンの廃材を原料として水素を利用したチタン素材の直接再生プロセス開発を行い、鉄や酸素の不純物成分をチタン焼結押出材の固溶強化元素として活用することで純チタン材と同等以上の力学特性を実証し、塊状チタン廃材を粉末冶金用原料として利用できる可能性を示した。

## (7) 共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

大阪大学接合科学研究所 特任研究員 藤井寛子

## (8) 本研究の成果の公表先

論文投稿準備中

[注]この報告書を当財団のホームページ等に掲載します。予めご了承ください。