水素を利用したスポンジ廃材からの高強度チタン材の再生プロセス開発

大阪大学 接合科学研究所 教授 梅田 純子 大阪大学 接合科学研究所 特任研究員 藤井 寛子 大阪大学 接合科学研究所 特任助教 Ammarueda Issariyapat

1. 緒言

資源的に豊富なチタン(9番目に多い地設構成元素)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、新規分野としての 燃料電池セパレータ用途に関して、日本・アメリカ・中国を中心に世界的な需要が拡大し ている「1-3].また、チタン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 を有すると言われているが、素材価格が高いためにその普及量はアルミニウムと比較して 圧倒的に少ない、その理由の一つとして、マグネシウム還元法(クロール法)による現行 のスポンジチタン製錬過程では、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チタン表面に混入することが挙げられる. JIS や ASTM 規格では、チタン中の不純物量を厳しく管理している(鉄<0.5 wt.%、酸素<0.4 wt.%). 各々の上限値を超えると鉄は凝固偏析を伴い、酸素は結晶粒界付近に濃化し、いず れもチタンの延性低下を招く.そのため,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 内廃材の価格は、スポンジチタン製品に対して約1/5と極めて安価で、鉄鋼添加剤として 利用している.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できれば、 廉価なチタン合金が生まれ得る.また、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位のロシアと4位のウク ライナにおける物流供給の長期不安定化といった2大要因によって、チタン原料の供給量 不足と鉱石価格の急上昇といった問題が生じている。ゆえに、チタン素材の高価格といっ た課題に加えて、地政学的リスク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と考えた.

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、 工程内廃材に対して粉砕加工を行うことで得られる再生チタン粉末を用い、脱水素・固相 焼結処理を施した押出材を作製して、再生チタン粉末材の力学特性の評価を行った.

2. 実験方法

出発原料として、スポンジチタンの還元工程 で発生する高濃度の鉄や酸素を含有する工程 内塊状チタン廃材を用いた.まず、図1に示す ような鉄が結晶粒界付近に濃化した塊状チタ ン廃材を 10~20mm 程度の小片ブロックに切 断した.雰囲気制御横型管状炉(AMF-2-500,

(株)アサヒ理化製作所製)を用いて 650℃ ×2hr 保持,水素ガス流量 5 L/min.の条件下に おいて水素化熱処理を実施した.その後,高速 スタンプミル(日陶科学(株)製)および卓上 ボールミル(AV-2,(株)アサヒ理化製作所製) を用いて粉砕加工により粒度調整を行った.放 電プラズマ焼結法(Spark Plasma Sintering, SPS)により固化成形(焼結温度 850℃,圧力 30 MPa,時間 3.6 ks,昇温速度 10 ℃/min.) 後,試料の完全緻密化のため 950℃での 2 時間 の熱処理後,熱間押出加工を施した.脱水素化 反応評価には,示差熱・熱重量同時測定装置 (TG-DTA, DTG-60,(株)島津製作所製)を 用いて,標準試料 Al₂O₃,昇温速度 20 ℃/min, 15 mm



図1 チタン廃材小片ブロック写真 および SEM-EDS 分析結果

最高温度 1000℃とし、Ar ガス雰囲気下で実施した.得られた試料中の酸素,窒素および 水素含有量測定は、酸素・窒素・水素分析装置(EMGA830,(株)堀場製作所製)を用い て実施した.試料の相同定および結晶構造解析には、X線回折(X-Ray Diffraction, XRD) 装置(XRD-6100,(株)島津製作所製)を用いた.管電圧 40.0 kV,管電流を 30.0 mA と し、走査ステップ 0.02°,走査速度 1.00°/min の連続スキャンモードで測定を行った.組織 観察・元素分析解析は、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM, JSM-7100F,日本電子(株)製)と付随するエネルギー分散型 X線分析(Energy Dispersive Xray spectometry, EDS)および電子線後方散乱回折法(EBSD, HIRAKI Detector, EDSA-TSL 製)による試料の元素分布解析と結晶方位解析を行った.EBSDにより観察表面層の 結晶方位を観測するために機械研磨した後、チタン用電解研磨液(CH3COOH: HCIO4=19:1)を用いた電解研磨法(電圧 20V,通電時間 60 s)を採用した.また、押出 材の力学特性評価は、オートグラフ(AUTOGRAPH AG-X 50 kN,(株)島津製作所製) を用いて引張試験により引張強さと耐力値および破断伸び値を評価した.引張試験片には 平行部直径 3 mm,平行部長さ15 mm の丸棒引張試験片を使用し、常温で歪み速度 5.0×10⁴/s で引張試験を行い、最大応力,0.2%耐力、破断伸び値を測定した.

3. 結果及び考察

チタンやマグネシウムなど水素化合物相を合成する金属は、水素化合物の熱分解(脱水 素化反応)温度が判れば、それは水素化合物の生成温度となる.そこで、市販の水素化チ タン(TiH₂)粉末を対象に熱的挙動を調査し、水素化および脱水素化反応温度域の調査を 行った.図2にTiH₂粉末の分析結果を示す.TiH₂粉末の熱量変化(ΔDTA)は、約500℃ および600℃付近に吸熱ピークが確認された.また、それらのピーク温度域は、TiH₂粉末 の重量減少挙動と対応しており、約3 mass%の減少率がTiH₂粉末の水素含有量(3.5~4 mass%程度)に概ね等しい.以上の結果から、これらの吸熱挙動はTiH₂の熱分解(脱水 素化)反応に相当するといえる.これにより純チタン粉末の水素化反応温度を450~650℃



図2 水素化チタン粉末のTG-DTA 結果

の範囲に設定すれば、TiH2相を安定的に合成できる.また、不活性ガス雰囲気下での熱処 理による脱水素化反応に基づき、比較的容易に水素ガスとして焼結体から系外に放出・除 去できることが示唆された.

上記の結果を基に、雰囲気制御横型管状炉を用いて、図1に示したチタン廃材小片ブロックの水素化熱処理を実施した.その結果、水素化熱処理前のチタン廃材小片ブロック原料の水素量は0.008 wt.%であったが、水素化熱処理後のチタン廃材小片ブロック中の水素量は3.25 wt.%に大幅に増加した.水素化熱処理前後での試料サンプルのXRD結果(図3)に示すように、水素化熱処理によって41°および59°付近のTiH2回折ピークが明確に検出されている.この結果より、本原料は650℃×2hr保持、水素ガス流量5L/min.の条件下によりTiH2相の生成が可能であることを明らかにした.



図3 水素化熱処理前後のチタン廃材小片ブロックの XRD 結果

次に, 脆い TiH₂相を含むチタン廃材小 片ブロックをスタンプミルにより粗粉砕 を施した後,回転ボールミル粉砕加工を行 うことで,粒度の調整を行った.図4に得 られた粉末の外観のSEM 観察結果および 図5に粒度分布測定結果を示す.チタン廃 材粉末は脆性ゆえに角張った形状を呈し, その平均粒径は 20.4 μm であり,回収率

(歩留り):99%以上を呈した.このよう に,雰囲気制御横型管状炉を用いた水素化 熱処理により脆性なTiH2相をチタン廃材 の内部に生成・分散することで粉砕加工性 が向上することを明らかにした.

続いて,純 Ti 粉末と水素化 Ti 粉末の混 合粉末 (重量 100g,混合重量比は 7:3)を 矩形状小型モールドに充填し,真空雰囲気 中で脱水素・固相焼結処理を施した.昇温 条件は,前述の TiH2相の2段階熱分解挙 動を踏まえ,400-500℃の第1次加熱で TiH2の熱分解,続く500-700℃の第2次 加熱では解離した水素成分の Ti 内での拡 散現象をそれぞれ促し,最終の 1000℃加



図 4 水素化熱処理粉砕チタン廃材 粉末の外観



図5 水素化熱処理粉砕チタン廃材粉末の 粒度測定結果

熱では Ti 粉末間の固相焼結が完了するといった昇温条件を設定した.その際, TiH2相の 熱分解時に発生する水素ガスの生成速度が過剰の場合,焼結体内部の連結空孔から系外に 水素ガスが完全に排出されず,試料内部で体積膨張を伴う結果, 亀裂が発生すると考えら れる.

そこで,昇温速度を(a) 50℃/分と(b) 20℃/分の2条件とし,脱水素・焼結実験を行った.図6に示すように(a) 50℃/分の高速昇温条件下では,焼結体表面に複数の亀裂が 確認され,また切断面には多数の内部亀裂が発生した.これは,第1次加熱過程において 発生した水素ガスが系外に完全に放出されずに内部で膨張した結果,内部亀裂を誘発した と考えられる.他方,昇温速度を(b) 20℃/分の昇温条件下では,高速昇温条件で発生し た内部亀裂や欠陥は確認されず,健全な焼結体が得られた.



図 6 昇温速度の違いによる焼結体内部の亀裂の発生状況

次に,焼結体内の空孔分布状態と水素含有量の分析の結果,相対密度は91%であり目標 とする90%以上を満足している.また,水素量は0.002~0.005 wt.%と極めて小さく,水 素成分は焼結後に完全に除去されており,目標値0.013%以下を十分に満たしていること を確認した.

前述の通り、工程内チタン廃材は高濃度の鉄 Fe(0.3~8 wt%)と酸素 O を不純物成分 として含む. Fe は 8-Ti 相および O は a-Ti 相の安定化元素であるゆえに、チタン材料の製 造条件を適正化すれば、両元素が各相内に固溶原子として存在し、チタン素地の強化作用 に寄与すると考えられる. 従来の溶解鋳造法では、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ことが知られている. 他方、本研 究者グループは、JIS 上限値(Fe<0.5 wt.%,O<0.4 wt.%)を遥かに超える高濃度の Fe や O を含むチタン焼結材を対象に、8-Ti 相を含む高温度域で加熱した状態から急冷し、各元 素が 8/a 両相に固溶する微細な等軸結晶粒組織を形成することで高延性を維持しつつ、飛 躍的な高強度特性を達成している [4-5]. そこで本チタン廃材粉末と純チタン粉末の混合 粉末(混合重量比は 5:5)を用いて真空雰囲気中で脱水素・固相焼結処理を施し、完全緻密 化するために押出加工を行った.比較材として純 チタン粉末(市販品,JIS・2種相当)を作製した. SEM-EBSD 解析による結晶組織構造を調査した 結果を図7に示す. α -Ti 相の平均結晶粒径の変 化に着目すると,純チタン材では12.4 μ m である のに対して,チタン廃材粉末材では1.8 μ m と約 1/10に減少しており,鉄成分の添加によって結晶 粒径が著しく減少したと考える.熱間押出加工直 前の高温域においては,Fe 成分を含むことで α + β の2相状態を形成する. β 相の存在によって, α 単相状態と異なり α 相の粒成長が抑制された状 態で押出加工が施された結果,結晶粒微細化が進



図7 チタン廃材粉末焼結押出材 のSEM-EBSD解析結果

行したと考える.続いて,引張強度特性の調査を行った結果を図8に示す.本チタン廃材 混合粉末押出材の引張強さは 612Mpa,破断伸び値は 35%を示し,JIS・2 種の引張強さ 451MPaを大幅に凌駕しており,また破断伸び値も 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.今後は,固相焼結条件や押出加工条件の 適正化を図り,本チタン廃材粉末材の更なる高強度化を目指す.



	0.2%YS	UTS	Elongat ion
	MPa	MPa	%
チタン廃材混合粉末 押出材	472	612	35.0
純チタン押出材	295	451	39.5

図8 チタン廃材粉末焼結押出材の 引張試験結果

4. 結論

マグネシウム還元法によるスポンジチタンの製造工程において,スポンジチタン表面は, 容器と高温かつ長時間接するために容器由来の鉄や酸素などの不純物が混入する.その結 果,高濃度の鉄成分を含む表層や底面などの部位はスポンジ素材から切除し,廉価な鉄鋼 添加材として利用する.このような背景のもと,本研究では,スポンジチタンの廃材を原 料として利用したチタン素材の直接再生プロセス開発を目標に,従来の溶解製法と異なり 非溶解法である粉末冶金法を用いて上記の不純物成分をチタン焼結材の固溶強化元素とし て活用するための調査を行った.得られた知見を以下に示す.

- 水素ガス雰囲気での熱処理を施し、熱処理温度と時間を適正化することにより、脆い TiH2相をチタン廃材の内部に生成・分散することでボールミルによる粉砕加工 性が向上し、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明らか にした。
- 2) 水素原子の拡散現象を利用した粉砕チタン粉末の焼結温度と昇温速度の適正化に より, 亀裂が発生しないチタン焼結体の作製に成功した. また残留水素量は JIS 規 格値を大きく下回る値に管理できた.
- 3)上記のチタン廃材粉末と純チタン粉末を混合し、焼結・押出加工を施すことにより 完全緻密化した後、引張試験を行った結果、本チタン廃材粉末混合材の引張強度特 性が純チタン材を凌駕することを実証した。

謝辞

本研究は、「公益財団法人 JFE21 世紀財団」の研究助成による支援を受けて実施した.関係各位に深く謝意を申し上げます.

参考文献

- F. H. Froes, M. Qian: Titanium in Medical and Dental Applications, 1st ed. Duxford: Elsevier, (2018) 34.
- (2) M. Niinomi: Basic Materials Science, Manufacturing and Newly Advanced Technologies of Titanium and Its Alloys, 1st ed. Tokyo: CMC Publishing, (2009).
- (3) 日本チタン協会, チタン現場で生かす金属材料シリーズ, 初版, 丸善出版株式会社, (2011).
- (4) J. Umeda, T. Tanaka, T. Teramae, S. Kariya, J. Fujita, H. Nishikawa, Y. Shibutani, J. Shen, K. Kondoh: Microstructures analysis and quantitative strengthening evaluation of powder metallurgy Ti–Fe binary extruded alloys with (α+β)-dualphase, Materials Science & Engineering A 803 (2021) 140708.
- (5) S. Kariya, A. Issariyapat, A. Bahador, J. Umeda, K. Kondoh: Ductility improvement

of high-strength Ti–O material upon heteromicrostructure formation, Materials Science and Engineering A 842 (2022) 143041.