Environment Research and Technology Development Fund Final Research Report

環境研究総合推進費　終了研究成果報告書

公募区分：	環境問題対応型研究（技術実証型）
研究予定期間：	令和３（2021）年度　～　令和５（2023）年度
課題番号：	【3G-2102】
体系的番号：	（ＪＰＭＥＥＲＦ２０２１３Ｇ０２）
研究課題：	「工程内廃材使用による廉価高強度チタン合金開発と応用」
Research Title：	Development and Application of Cost-effective High strength Titanium Alloys Using In-process Wastes
研究代表者：	近藤　勝義
研究代表機関：	国立大学法人大阪大学
研究分担機関：	武生特殊鋼材株式会社
研究協力機関：	トーホーテック株式会社
研究領域：	資源循環領域
キーワード：	スポンジチタン廃材、不可避的不純物、粉砕加工、熱間圧延加工、固溶強化

令和６（2024）年５月

目次

環境研究総合推進費　終了研究成果報告書 1
I. 成果の概要 4
１．　はじめに（研究背景等） 7
２．　研究開発目的 8
３．　研究目標 9
４．　研究開発内容 10
５．　研究成果 11
５－１．　成果の概要 11
５－２．　研究目標の達成状況 12
５－３．　研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献 15
６．　研究成果の発表状況の概要 17
６－１．　成果の件数 17
６－２．　主な査読付き論文等の主要な成果 17
７．　国際共同研究等の状況 17
８．　研究者略歴 17
II.　成果の詳細 19
II－１　サブテーマ１「水素化熱処理と機械粉砕加工による工程内チタン廃材の直接原料化技術開発」 19
［サブテーマ１要旨］ 19
１．　サブテーマ１研究開発目的 19
２．　サブテーマ１研究目標 19
３．　サブテーマ１研究開発内容 19
４．　サブテーマ１結果及び考察 19
５．　サブテーマ１研究目標の達成状況 22
II－２　サブテーマ２「理論計算と実験解析による鉄・酸素含有高強度チタン合金の開発」 23
［サブテーマ２要旨］ 23
１　サブテーマ２研究開発目的 23
２．　サブテーマ２研究目標 23
３．　サブテーマ２研究開発内容 23
４．　サブテーマ２結果及び考察 23
５．　サブテーマ２研究目標の達成状況 30
II－３　サブテーマ３「残留水素を利用した粉末モールド充填焼結法の開発と大型焼結体の廉価製造技術の確立」 31
［サブテーマ３要旨］ 31
１．　サブテーマ３研究開発目的 31
２．　サブテーマ３研究目標 31
３．　サブテーマ３研究開発内容 31
４．　サブテーマ３結果及び考察 31
５．　サブテーマ３研究目標の達成状況 35
II－４　サブテーマ４「量産圧延加工機を用いた高強度チタン合金製プロトタイプ板材の試作開発」 36
［サブテーマ４要旨］ 36
１．　サブテーマ４研究開発目的 36
２．　サブテーマ４研究目標 36
３．　サブテーマ４研究開発内容 36
４．　サブテーマ４結果及び考察 36

５．　サブテーマ４研究目標の達成状況 38
III. 研究成果の発表状況の詳細 39
（１）　成果の件数 39
（２）　誌上発表 39
（３）　口頭発表 41
（４）　知的財産権 41
（５）　「国民との科学・技術対話」の実施 41
（７）　研究成果による受賞 42
（８）　その他の成果発表 42

別紙　公募審査・中間評価結果への対応

Ⅰ．成果の概要

＜課題情報＞

公　募　区　分　：	環境問題対応型研究（技術実証型）
研究実施期間：	令和３（2021）年度　～　令和５（2023）年度
課　題　番　号　：	【3G-2102】
研　究　課　題　：	「工程内廃材使用による廉価高強度チタン合金開発と応用」
研究代表者：	近藤　勝義（国立大学法人大阪大学、教授）
重点課題（主）：	【重点課題 11】ライフサイクル全体での徹底的な資源循環に関する研究・技術開発
重点課題（副）：	【重点課題１】持続可能な社会の実現に向けたビジョン・理念の提示
行政要請研究テーマ（行政ニーズ）：	（１－１）持続的な脱炭素社会の実現に必要となる革新的技術・社会変革の実現可能性評価に関する研究
研　究　領　域　：	資源循環領域

＜キーワード＞

スポンジチタン廃材
不可避的不純物
粉砕加工
熱間圧延加工
固溶強化

＜研究体制＞

サブテーマ１「水素化熱処理と機械粉砕加工による工程内チタン廃材の直接原料化技術開発」

＜サブテーマ１リーダー及び研究分担者＞

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
大阪大学	接合科学研究所	教授	梅田　純子	2021 年度～2023 年度
大阪大学	接合科学研究所	助教	刈屋　翔太	2021年度
大阪大学	接合科学研究所	特任助教（常勤）	Ammarueda Issariyapat	2022 年度～2023 年度

＜サブテーマ１研究協力者＞

機関名	部署名	役職名	氏名

トーホーテック株式会社	チタン系粉グループ	グループ長	竹中　茂久

サブテーマ２「理論計算と実験解析による鉄・酸素含有高強度チタン合金の開発」

＜サブテーマ２リーダー及び研究分担者＞

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
大阪大学	接合科学研究所	教授	近藤　勝義	2021 年 度 ～ 2023 年度
大阪大学	接合科学研究所	助教	刈屋　翔太	2021 年 度 ～ 2023 年度
大阪大学	接合科学研究所	特任助教（常勤）	Abdollah Bahador	2021年4月 ～2022年2月
大阪大学	接合科学研究所	特任研究員	南谷　良二	2023年度
大阪大学	接合科学研究所	特任研究員	堀江　光雄	2023年4月 ～2023年8月
大阪大学	接合科学研究所	特任研究員	藤井　寛子	2023年9月 ～2024年3月

サブテーマ３「残留水素を利用した粉末モールド充填焼結法の開発化と大型焼結体の廉価製造技術の確立」

＜サブテーマ３リーダー及び研究分担者＞

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
武生特殊鋼材株式会社	技術総括本部	取締役常務	坪川　翼	2021 年 度 ～ 2023 年度
武生特殊鋼材株式会社	技術部	課長	堀本　里加子	2021 年 度 ～ 2023 年度

サブテーマ４「量産圧延加工機を用いた高強度チタン合金製プロトタイプ板材の試作開発」

＜サブテーマ４リーダー及び研究分担者＞

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
武生特殊鋼材株式会社	技術総括本部	取締役常務	坪川　翼	2021 年 度 ～ 2023 年度
武生特殊鋼材株式会社	技術部	課長	堀本　里加子	2021 年 度 ～ 2023 年度

＜研究経費（間接経費を含む）＞

年度	直接経費	間接経費	経費合計

2021	29,190千円	6,770千円	35,960千円
2022	29,380千円	6,576千円	35,956千円
2023	29,901千円	6,000千円	35,902千円
合計	88,471千円	19,346千円	107,818千円

１．　はじめに（研究背景等）

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、航空機用部材や生体医療分野での需要が急増しており、近年は燃料電池セパレータ用途として日本、米国、中国などの経済大国を中心に世界的な需要が拡大している。コロナ感染症の拡大により一時的には、全世界でのチタン使用量は減少したが、2022年に入ってコロナ禍からの経済正常化が進む中、**航空機産業におけるチタンの需要が急速に回復**してきた。図0-1に示すようにチタンの粗原料であるスポンジチタンの世界生産量において、第３位、第５位のロシアとウクライナの両国での**物流の供給停滞・不安定化**が同じく2022年初めから始まり、現在もなお解消されていない。このように需要－供給バランスが安定しないためにスポンジチタンの供給量不足が長期化しており、現状のチタン素材価格は2021年度に比べて約25～40%の増加となっている。また、我が国において航空・宇宙産業は主要産業の一つであるため、経済安全保障の観点から日本政府はスポンジチタンの特定重要物資の候補としての取組み拡充を計画しており、チタンの再利用（特に資源循環）は重要課題と位置付けられている。本来、資源的に豊富なチタン(9番目に多い地殻構成元素)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、その普及量は鉄やアルミに比べて圧倒的に少ない。その主原因の一つに、図0-2に示すようにクロール法による現行のスポンジチタン製錬過程では、混入する不可避的な不純物(主に鉄Feや酸素O)によって素材歩留りが顕著に低下するといった課題がある。

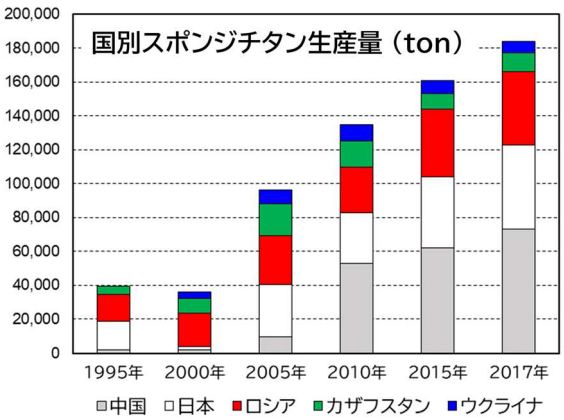


図0-1．主要国でのスポンジチタン生産量推移

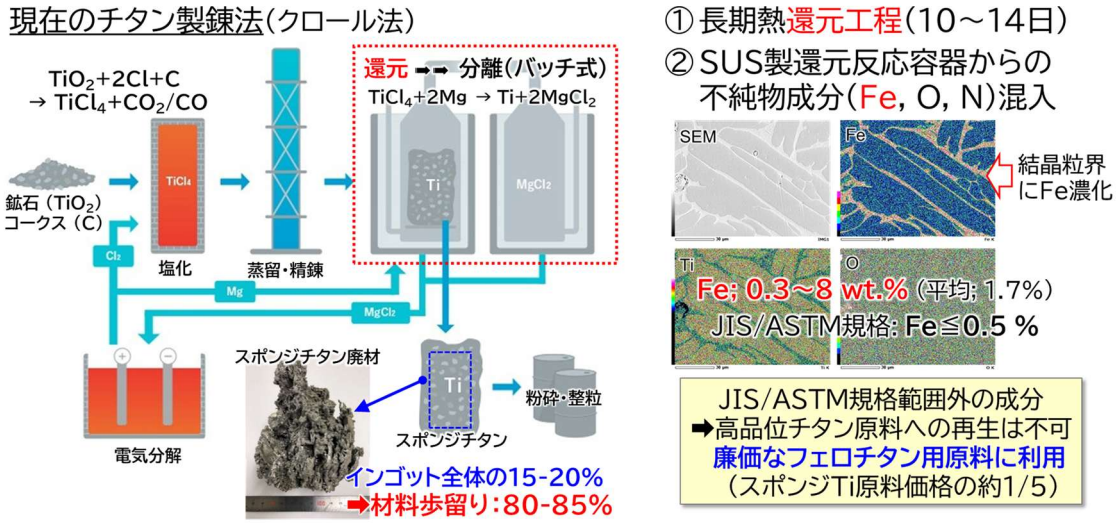


図0-2.　現行のスポンジチタン製錬工程と工程内廃材の特徴および現状の利用方法

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(例. Fe<0.5 wt.%、 O<0.4 wt.%)。それぞれの元素の上限値を超えると、例えば、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**。なかでも製錬工程において長期間の還元処理過程(１バッチ当り10～14日)では、ステンレス製容器内において高温状態にあるチタンを保持する際、最大で約6%の鉄成分が酸素と共に容器からチタン素材の表層部や底面部に拡散・混入する。このような部位はインゴット全体の約20%を占め、高品質が求められるスポンジチタン原料としての利用が困難である。ゆえに、これら不純物成分が濃化する底部や側面部は切除されて廃材となり、多くは鉄鋼添加剤として利用する。このような工程内廃材の価格は極めて安価であり、チタン廃材は低品位素材への再利用（カスケードリサイクル）が一般的である。言い換えると、**工程内廃材をチタン原料として再利用できれば、廉価なチタン合金が生まれ得る**。

加えて、一般の工業用金属素材である鉄やアルミニウムを製錬する際のエネルギー消費量を上記のスポンジチタンの製錬工程と比較した結果を図0-3に示す。これに見るようにチタン製錬時の単位体積当りの電力原単位は、鉄の約20倍、アルミの約２倍と著しく大きいことがわかる（出典：岡部徹、電気と技術の塊：金属チタンの製造法、電気学会誌、 126 (2006) 801-805）。つまり、スポンジチタンの製造工程では、多量なエネルギーの消費（CO_2ガス排出量の増加）を伴うが、本研究が提案するように工程内で発生するチタン廃材をチタン原料に再利用できれば、素材価格の低減に加えてCO_2ガス排出量の削減といった経済と環境の好循環を生み出すことが期待できる。

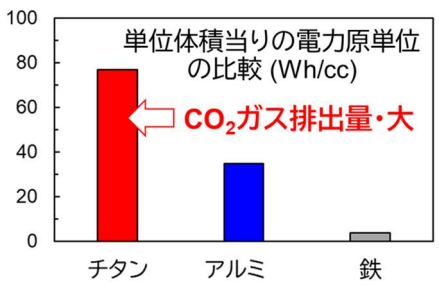


図0-3．チタン、アルミ、鉄の製錬工程でのエネルギー消費量の比較

２．　研究開発目的

高濃度の鉄や酸素を含む工程内チタン廃材の直接原料化を可能とする革新的な粉体化・焼結プロセスを確立し、高級ステンレス鋼の価格を下回る廉価な高強度チタン合金素材を開発する。特に、現状の溶解製法ではチタン用原料として取り扱いが困難なスポンジチタン廃材を対象に、加工・熱処理技術を施して鉄や酸素を固溶強化成分とし、新たな結晶組織構造を高度に形成・制御する。その結果、汎用チタン合金の力学特性を大幅に凌駕する高強度チタン再生合金の創製に向けた基盤技術を確立すると共に、対象製品の要求性能やコストの比較検討を含めたチタン再生素材のスケールアップ化技術開発を主たる課題とした産学連携研究開発を通じて、本成果の実用化（社会実装）の可能性を検証する。

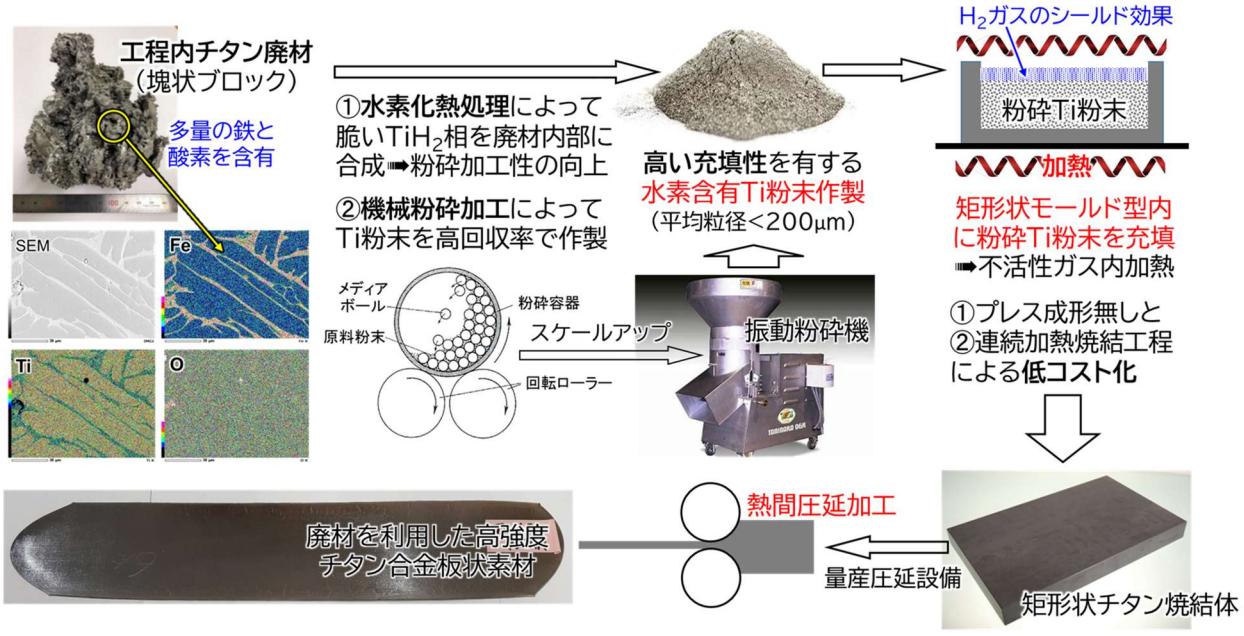


図0-4.　本研究開発における主要な技術課題とチタン廃材の再資源化フロー

具体的な４つの課題（図0-4）について、①塊状の廃材に水素化熱処理を施して脆化した後、粉砕加工により適正な粒度分布（＝流動性）を有する水素含有チタン粉末の量産製造技術の確立、②固相焼結・加工熱処理条件の最適化により不純物（鉄と酸素）を固溶強化成分して活用する新規な高強度・高延性チタン合金設計の開発、③粉砕したチタン粉末に含まれる水素成分を利用した高速焼結法であるモールド粉末充填焼結法の開発と、大型チタン焼結体の試作評価を通じたコスト削減効果の検証、④量産用圧延加工機を用いて焼結体からのプロトタイプ高強度チタン合金板材の製造技術開発を主な技術課題として取り上げ、参画機関（武生特殊鋼材株式会社）との連携のもとで本研究開発を進める。また、武生特殊鋼材株式会社では、本研究開発を通じて試作する廉価・高強度チタン合金の社会実装に向けて、対象製品の一つである現行の業務用高級包丁素材：Ti-6Al-4V汎用合金をベンチマークとし、力学特性や切れ味性能、耐久性能などの基本特性評価を行い、実用化製品としての市場投入の可能性を検証する。また、

チタン合金製包丁市場でのシェアが高い欧州向けを優先し、現地ユーザによる本開発素材の性能評価を通じた実用可能性の実証を本事業期間内で行い、本成果の社会実装に向けてコスト・性能両面における課題解決を図る

３．　研究目標

全体目標	スポンジチタンの製造過程（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から直接、原料となるチタン粉末の製造技術（粉砕加工法）を確立し、そこから得られるチタン合金粉末に適切な元素粒子を添加した後、モールド充填加熱焼結法によって焼結体を作製し、熱間圧延加工による結晶組織制御を施して目標とする力学特性を満たす高強度チタン合金を実験室レベルで開発する。その成果に基づいて、量産設備により低コスト高強度チタン合金製板状素材のプロトタイプ試作を行い、性能比較を通じて対象製品の一つである高級包丁向け現行チタン合金としての要求特性を凌駕すること、および顕著なコストメリットがあることを実証する。

サブテーマ１	「水素化熱処理と機械粉砕加工による工程内チタン廃材の直接原料化技術の開発」
サブテーマ１実施機関	国立大学法人大阪大学
サブテーマ１目標	先ずは、実験用小型装置を用いて塊状チタン廃材から粉末原料を高効率に生成する粉砕加工法を確立した後、量産化を目指してチタン粉末製造メーカでの生産設備に展開して加工条件の適正化を行う（有償外注試作実験）。焼結用原料粉末として利用できる粒子径は200μm以下であることから、機械粉砕加工により得られるチタン粉末の粒子径：200μm以下、回収率（歩留り）：99%以上を目標とする。

サブテーマ２	「理論計算と実験解析による鉄・酸素含有高強度チタン合金の開発」
サブテーマ２実施機関	国立大学法人大阪大学
サブテーマ２目標	サブテーマ１で試作する廃材から作製したTi-Fe-O系合金粉末を出発原料とし、必要に応じて鉄や酸素を添加することで強度と破断伸びのバランスを図り、高強度・高延性を有するチタン合金を開発する。現行製品に使用されている汎用チタン合金（Ti-6%Al-4%V）の引張強さ920MPa、伸び10%を遥かに越えることで、本開発チタン材の市場シェアの拡大を図る。特に、①高強度化による薄肉・軽量効果化、②伸び向上による信頼性向上が期待できる。具体的には引張強さ：1100MPa以上（20%増）、伸び：15%以上（1。5倍）をアウトカム目標値とする（後述する現地ユーザの要求特性に基づいて設定）。

サブテーマ３	「残留水素を利用した粉末モールド充填焼結法の開発と大型焼結体の廉価製造技術の確立」
サブテーマ３実施機関	武生特殊鋼材株式会社
サブテーマ３目標	サブテーマ２で開発する高強度・高延性チタン合金の中間素材である焼結体のスケールアップ化技術を開発し、量産化に向けた製造条件を確立する。対象製品の一つである包丁用素材として約10-15kgの焼結体が必要であり、実験室レベルの試作サンプル素材（100～300g/個）に対して300～1,500倍のスケールアップ化を図る。また試作したチタン焼結体は、最終工程にて熱間圧延加工を施すが、その際に素材内の亀裂発生を抑えると同時に、最終圧延材での目標強度を達成するため、焼結体の相対密度：90%以上

	が必要となる。加えて、チタン素材の高延性を維持する観点から水素含有量：0.03 wt.%以下に低減する必要がある。

サブテーマ４	「量産圧延加工機を用いた高強度チタン合金製プロトタイプ板材の試作開発」
サブテーマ４実施機関	武生特殊鋼材株式会社
サブテーマ４目標	サブテーマ１～３の研究開発成果を融合した上で、既設の量産圧延加工設備を用いて高強度チタン合金製板状素材のプロトタイプ試作を行い、量産工程における課題抽出とその解決方法を検討・確立する。具体的には、サブテーマ３で確立する焼結体のスケールアップ化製造技術（重量ベース～15kg/個）を基本に、板状素材寸法として幅150mm以上、長さ1000mm以上、厚み10mm以上の大型化に挑戦する。加えて、板状チタン素材から性能評価用包丁を試作し、現地ユーザの要求性能を満足することを実証する。板状素材の力学特性に関する具体的なアウトカム目標値として、引張強さ：1100MPa以上、伸び：15%以上、同時に切れ味試験での耐久回数：現行素材比で1.5倍以上が要求されており、これらの性能達成を目指す。

４．　研究開発内容

本研究では、スポンジチタンの製錬工程で発生する鉄および酸素を含むチタン廃材を出発原料とし、これを効率的に粉砕加工して得られた粉末状素材を固相焼結固化し、これに熱間圧延加工を施すことで鉄と酸素の両元素を固溶強化成分として活用して高強度チタン合金を再生した。その際の廃材ブロックの粉砕加工効率に及ぼす脆性な水素化合物（TiH_2分散相）の影響、Ti結晶内での鉄と酸素の固溶強化機構解明と機械学習による強化量予測モデルの開発、および焼結工程の低コスト化に向けた水素原子の高速拡散を利用したプレスレス固相焼結法（モールド粉末充填焼結法）の開発を中心に行った。また、共同研究機関（武生特殊鋼材株式会社）では、本再生プロセスを用いてスケールアップ化焼結体を試作し、量産化に向けた製造条件の適正化とその管理幅（プロセスウィンドウズ）の設定を行うと共に、包丁素材として顧客へ供試して性能評価を依頼することで社会実装の可能性を検証した。特に、上記のモールド粉末充填焼結法により量産ベースとなる重量10kgの焼結体の試作において、割れや亀裂などのない健全な素材の作製に向けて、TiH_2相由来の水素成分のガス化と系外への完全排出除去を可能とする適正焼結条件の選定に取り組んだ。各サブテーマでの研究開発内容の概要は、次の通りである。

【サブテーマ１】

①塊状Ti廃材に対して、水素ガス雰囲気中で低温熱処理を施して脆い水素化合物TiH_2を30%ほど廃材試料内部に合成・分散して粉砕加工性の向上を図った。これを実験用小型回転式ボールミル粉砕加工機を用いて粉砕処理時間をパラメータとし、粒度分布と粉砕時間の相関データを取得した後、目標粒子径(<200μm)を満たす加工条件を抽出した。

②量産化を目指して振動式連続粉砕機（最大処理能力50kg/hr：外注加工）によるスケールアップ加工実験を実施した。上記①で設定した粉砕加工条件から投入エネルギー(kJ/kg)を算出し、それを満たす加工条件（振幅・振動数）を設定した。両条件の組合せのもとで目標粒子径を満たすチタン粉末の回収率≧99%となる加工条件を選定した。

③武生特殊鋼材株式会社で試作するスケールアップ化したプロトタイプ素材に要する粉砕チタン粉末の供給に向けて、トーホーテック株式会社の協力を得て準量産試作実験を実施し、適正化した粉砕加工条件により目標粒子径を満足するチタン粉末を試作した。

【サブテーマ２】

①酸素原子による固溶強化と、高い変形能を持つβ-Ti相への鉄原子固溶による延性向上を同時に図るべく、工程内廃材を用いた合金試作実験を行う。第一原理計算と固溶強化理論（Labuschモデル）を適用して強度と伸びの最大化に必要な両元素の適正量を予測した。併せて、AI（機械学習）を用いて組成（Fe

添加量）と結晶組織因子（β相含有率と幅）からTi-Fe系焼結圧延材の引張強度特性を予測するモデルを確立した。
②上記①で決定した組成範囲内でTi-Fe-O系焼結圧延材を試作し、目標値（引張強さ≧1100MPa、伸び≧15%）を満たす合金組成を決定した。また、武生特殊鋼材株式会社と共同で、量産化に必要な組成幅と焼結・圧延時の温度幅（プロセスウィンドウズ）を設定した。
③上記②の試作条件に基づいて、武生特殊鋼材にて作製する大型焼結圧延材の結晶組織および力学特性を調査・解析し、組成と加工条件の範囲内で引張特性に関する目標値を満足することを検証した。

【サブテーマ３】
①サブテーマ１で作製した水素含有Ti粉砕粉末を小型矩形状モールド型（粉末重量:100～300g）内に充填した状態で不活性（Ar）ガス雰囲気にて加熱保持することで、TiH_2相由来の水素原子の拡散によりTi粉末間の固相焼結が進行することを検証した。その際、昇温条件が焼結体の相対密度（緻密化）を支配する因子であることを見出し、5～10℃/秒の昇温速度を維持することで割れやき裂のない健全かつ緻密な焼結体（相対密度が目標90%以上を満足）を得られることを明らかにした。
②上記①の結果に基づいて、武生特殊鋼材株式会社にて大型焼結体（重量10kg/個）の試作に向けて量産用モールドの試作実験を行った。適正焼結条件（加熱温度、保持時間、昇温速度）を適用することで大型焼結体の相対密度は93～96%程度に増大した。また焼結体中の水素残留量は0.005～0.008 wt.%となり、目標値（0.03%以下）を満足することを確認した。なお、モールド内に粉末を充填する際の密度（見掛け密度）を高めるために粉末充填後に振動を付与する方法を検討した結果、見掛け密度および焼結体の相対密度の向上が見られ、モールドへの振動充填法の作用効果を確認した。

【サブテーマ４】
①Ti-Fe-O系合金に熱間圧延加工を施す際、圧延温度により結晶組織および引張特性の顕著な変化が予想されるため、サブテーマ２で作成した機械学習モデルで選定した焼結・圧延加工条件を用いてスケールアップ化素材（重量2～4kg）を武生特殊鋼材株式会社にて試作した。
②大型焼結圧延材が引張特性の目標値を達成したことから、最終目標重量である10kgの焼結体をサブテーマ３で開発したモールド粉末充填焼結法により作製し、同社が保有する量産設備にて圧延加工を施して力学特性を評価した。その際、圧延温度・組成のバラツキと引張強度特性（強度と伸び）の変化の相関データを採取し、Ti-Fe-O系焼結圧延材を量産する際のミルシートへの記載に必要な情報を収集した。

５．　研究成果

５－１．　成果の概要

サブテーマ１では、不純物を含む塊状スポンジチタン廃材を水素ガス雰囲気中で低温熱処理することで内部に脆性なTiH_2相を生成・分散することで廃材ブロックの粉砕加工性を大幅に向上し、粉末冶金用原料粉末の特性を満足する微細粒として100%の回収率で再生できることを実証した（図0-5）。サブテーマ２では、廃材中の不可避的不純物である鉄と酸素を固溶強化元素として有効活用し、強化理論と機械学習を用いてその強化量予測を行った上でスケールアップ化素材において目標とする引張強さと伸び値の両者を達成した（図0-6(図2-10)）。サブテーマ３では、粉砕加工性向上に資するTiH_2相由来の水素原子の高速拡散を活用してモールド充填粉末法を開発し、焼結条件の適正化を通じてTi粉末をプレス成形することなく、相対密度90%を超える緻密な大型Ti焼結体（最大重量10kg）を製造できる廉価焼結プロセスを開発した（図0-7）。サブテーマ４では、これらの成果に基づいて量産設備を用いて試作した大型Ti-Fe-O系焼結圧延材が現行の刃物用チタン合金と比較し、切れ味性・耐久性において優れることがユーザ評価を通じて実証された（図0-8）。

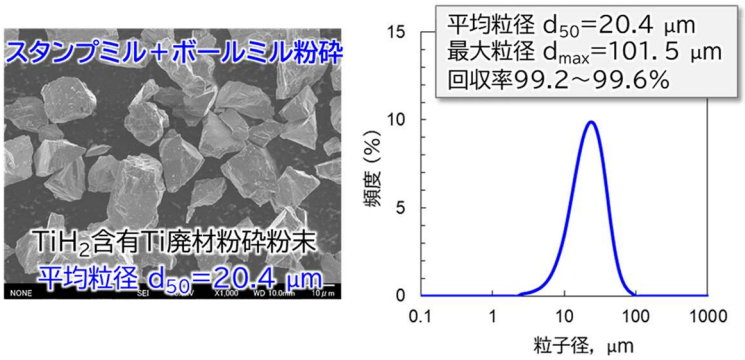


図0-5．TiH_2含有スポンジTi廃材の粉砕加工後の粉体特性

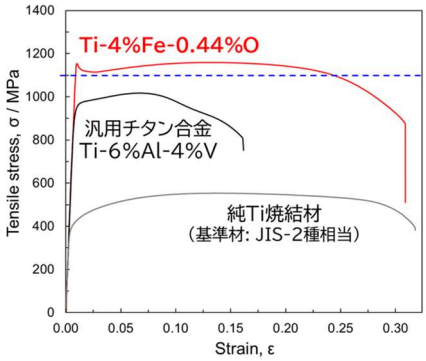


図0-6．Ti-Fe-O焼結圧延材と比較材(Ti64合金と純Ti材)の引張試験結果

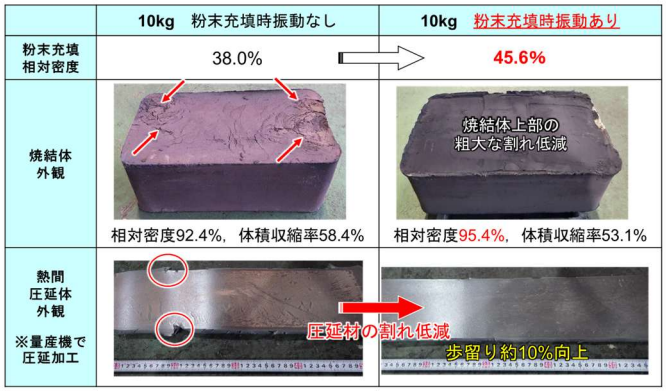
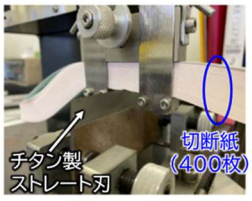


図0-7．モールドへの振動付与による粉末充填性の向上と焼結体および圧延材でのき裂抑制効果



本多式切れ味試験装置

	切れ味評価(枚)	耐久性評価(枚)(目標≧65枚)
現行チタン刃物	61	43
開発組成	130	81

図0-8．切断性能評価試験方法(外観)および開発材と現行材の切断性評価試験結果の比較

５－２．　研究目標の達成状況

＜全体の達成状況＞・・・・・・・・・・・・・・　１．目標を大きく上回る成果をあげた

「工程内廃材使用による廉価高強度チタン合金開発と応用」

全体目標	全体の達成状況
スポンジチタンの製造過程（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から直接、原料となるチタン粉末の製造技術（粉砕加工法）を確立し、そこから得られるチタン合金粉末に適切な元素粒子を添加した後、モールド充填加熱焼結法によって焼結体を作製し、熱間圧延加工による結晶組織制御を施して目標とする力学特性を満たす高強度チタン合金を実験室レベルで開発する。その成果に基づいて、量産設備により低コスト高強度チタン合金製板状素材のプロトタイプ試作を行い、性能比較を通じて対象製品の一つである高級包丁向け現行チタン合金としての要求特性を凌駕すること、および顕著なコストメリットがあることを実証する。	粉砕加工により塊状スポンジチタン廃材から所定の粒径を満足する微細粉末を得るための適正な加工条件を確立した。また廃材中の鉄や酸素による固溶強化を利用した高強度・高延性チタン焼結合金を開発した。焼結工程費の削減に向けて、プレス成形が不要なモールド粉末充填焼結法を開発し、緻密な大型焼結体の製造条件を確立した。実用化検証に向けてプロトタイプTi合金を作製し、ユーザにて現行Ti材と比較して優れた性能を有することが実証された。本事業提案時に設定した全ての目標値を達成したことに加えて、ユーザが要求する機械的特性（引張強さや耐力値）を満足するために必要なTi焼結材が含むFe含有量について、機械学習を使って簡便に高い精度で予測できるといった合金設計手法を開発した。以上のことより本研究事業の目標である工程内で発生するスポンジ廃材から廉価な高強度チタン合金を再生し、その実用化の可能性を明らかにした。

＜【サブテーマ１】達成状況＞・・・・・・・　２．目標を上回る成果をあげた

「水素化熱処理と機械粉砕加工による工程内チタン廃材の直接原料化技術の開発」

サブテーマ１目標	サブテーマ１の達成状況
先ずは、実験用小型装置を用いて塊状チタン廃材から粉末原料を高効率に生成する粉砕加工法を確立した後、量産化を目指してチタン粉末製造メーカでの生産設備に展開して加工条件の適正化を行う（有償外注試作実験）。焼結用原料粉末として利用できる粒子径は200μm以下であることから、機械粉砕加工により得られるチタン粉末の粒子径：200μm以下、回収率（歩留り）：99%以上を目標とする。	ブロック状スポンジ廃材の原料粉末化を目的に、脆性なTiH_2相の生成・分散による塊状素材の粉砕加工性を改善した結果、目標粒子径：200μm以下を十分に満足する18～22μmを達成し、その際の材料歩留り（回収率）はほぼ100%であった（目標値99%以上）。 １．目標粒子径：200μm以下 ➡18～22μmとなり上記目標値を達成 ２．回収率：99%以上 ➡準量産機にて100%回収、上記目標値を達成

＜【サブテーマ２】達成状況＞・・・・・・・　１．目標を大きく上回る成果をあげた

「理論計算と実験解析による鉄・酸素含有高強度チタン合金の開発」

サブテーマ２目標	サブテーマ２の達成状況
サブテーマ１で試作する廃材から作製したTi-Fe-O系合金粉末を出発原料とし、必要に応じて鉄や酸素を添加することで強度と破断伸びのバランスを図り、高強度・高延性を有するチタン合金を開発する。現行製品に使用されている汎用チタン合金（Ti-6%Al-4%V）の引張強さ920MPa、伸び10%を遥かに越えることで、本開発チタン材の市場シェアの拡大を図る。特に、①高強度化による薄肉・軽量効果化、②伸び向上による信頼性向上が期待できる。具体的には引張強さ：1100MPa以上（20%増）、伸び：15%以上（1.5倍）をアウトカム目標値とする（後述する現地ユーザの要求特性に基づいて設定）。	チタン廃材中の不可避的不純物成分（鉄と酸素）の有効活用によるチタン合金の力学特性向上とそのスケールアップ化素材での目標特性達成による汎用チタン合金に対する優位性の検証を目的に、鉄と酸素の強化機構とそれぞれによる強化量解析、ならびに機械学習による引張強度特性の予測モデルの確立を行った。その結果、実験室レベルでの小型素材のみならず、量産設備で作製した大型焼結圧延材においても目標とする引張強度特性（引張強さ≧1100MPa、伸び≧15%）を満足することを実証し、加えて量産化に向けた組成と加工条件に関する適正なプロセスウィンドウズを設定した。また、上記の当初に設定した目標値の達成に加えて、本開発材料を使用するユーザが要求する機械的特性（引張強さや耐力値）を満足するために必要なFe含有量について、機械学習を用いて簡便かつ高い精度で予測できる新たな合金設計手法を開発した点は、本成果の社会実装において大変有効である。 １．引張強さ：1100MPa以上 ➡同1189MPaを有しており上記目標値を達成 ２．破断伸び：15%以上 ➡同28.4%を有しており上記目標値を達成

＜【サブテーマ３】達成状況＞・・・・・・・　２．目標を上回る成果をあげた

「残留水素を利用した粉末モールド充填焼結法の開発と大型焼結体の廉価製造技術の確立」

サブテーマ３目標	サブテーマ３の達成状況
サブテーマ２で開発する高強度・高延性チタン合金の中間素材である焼結体のスケールアップ化技	大阪大学からの技術移転を受けて、モールド焼結条件の基礎検証、原料粉末特性がモールド焼結体

術を開発し、量産化に向けた製造条件を確立する。対象製品の一つである包丁用素材として約10-15kgの焼結体が必要であり、実験室レベルの試作サンプル素材（100～300g/個）に対して300～1,500倍のスケールアップ化を図る。また試作したチタン焼結体は、最終工程にて熱間圧延加工を施すが、その際に素材内の亀裂発生を抑えると同時に、最終圧延材での目標強度を達成するため、焼結体の相対密度：90%以上が必要となる。加えて、チタン素材の高延性を維持する観点から水素含有量：0.03 wt.%以下に低減する必要がある。	の密度に及ぼす影響に関してスケールアップしたプロトタイプ素材で調査した。Ti-O系原料粉末を使用した焼結体において、実験室レベル0.1kgからスケールアップした重量10kgの大型焼結体を製作し、割れやき裂などのない健全な素材であることを確認してスケールアップ化技術を確立した。目標値である焼結体の相対密度：90%以上、水素量：0.03 wt.%以下を満足する重量10kgの大型モールド焼結体の作製に成功した。さらに、量産性の検討に向けて、10kgの大型焼結体の歩留まり改善に努め、より健全なモールド焼結体の製造条件の確立を行った。また本焼結製法は真空雰囲気のみならず、Ar雰囲気状況でも製造が可能なことを実証した。これらの状況を踏まえて上記の進捗状況と判断した。 １．焼結体重量：10kg以上 ➡上記目標値を達成 ２．焼結体の相対密度：90%以上を達成 ➡重量10kgの焼結体で95%以上を達成 ３．焼結体中の水素含有量 チタン焼結体の水素含有量：0.03 wt.%以下 ➡重量10kgの焼結体で0.005～0.008wt.%を達成

＜【サブテーマ４】達成状況＞・・・・・・・　<u>１．目標を大きく上回る成果をあげた</u>

「量産圧延加工機を用いた高強度チタン合金製プロトタイプ板材の試作開発」

サブテーマ４目標	サブテーマ４の達成状況
サブテーマ１～３の研究開発成果を融合した上で、既設の量産圧延加工設備を用いて高強度チタン合金製板状素材のプロトタイプ試作を行い、量産工程における課題抽出とその解決方法を検討・確立する。具体的には、サブテーマ３で確立する焼結体のスケールアップ化製造技術（重量ベース～15kg/個）を基本に、板状素材寸法として幅150mm以上、長さ1000mm以上、厚み10mm以上の大型化に挑戦する。加えて、板状チタン素材から性能評価用包丁を試作し、現地ユーザの要求性能を満足することを実証する。板状素材の力学特性に関する具体的なアウトカム目標値として、引張強さ：1100MPa以上、伸び：15%以上、同時に切れ味試験での耐久回数：現行素材比で1.5倍以上が要求されており、これらの性能達成を目指す。	当初の実施計画に沿って目標値を満足する配合組成の目途付けと熱間圧延加工条件の適正化を完了した。また目標値を満たす配合組成を有する模擬Ti-Fe-O系大型焼結体10kgを製作し、着実な焼結体のスケールアップ化技術開発を行った。さらに試作した焼結体を圧延し、板状素材寸法として幅150mm以上、長さ1000mm以上、厚み10mm以上の大型板圧延材を実現した。また当板素材の目標値である引張強さ：1100MPa以上、伸び：15%以上の達成を確認し、量産化に向けて安定的な特性が得られる適正条件（プロセスウィンドウ）の確認を行った。その結果、安定的に引張強さが1100MPa以上かつ伸び20%以上が得られる安定条件を見出した。また最終目標値であるチタン刃物素材作成し、現行チタン刃物素材と比較して２倍以上の切れ味性能及び1.5倍以上の耐久性能を示す高機能性チタン刃物素材の開発を実現した。当初計画をしていた目標値1.5倍以上を実現し２倍以上の切れ味性能向上が確認できたことを踏まえ、上記の進捗状況と判断した。 １．板状素材寸法 厚み10mm×幅≧150mm×長さ≧1000mmの試作 ➡上記目標値を達成 ２．力学特性 引張強さ1100MPa以上、伸び20%以上を発現 ➡上記目標値を達成

	３．切れ味試験（耐久性評価試験） 耐久性に関して現行素材比1.5倍以上 ➡切れ味は現行素材比2倍以上を達成

５－３．　研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献

＜得られた研究成果の学術的意義＞

サブテーマ１に関して、従来から工業的に利用されている機械的粉砕加工法を用いた塊状素材からの粉末製造方法では、粉砕加工時間を長くすることで粉末冶金用の微細な原料粉末が得られる反面、粉砕メディアや加工雰囲気からの不純物が原料粉末内に混入する品質問題や長時間加工による製造コストの増加といった経済的課題があった。これに対して、本研究では、チタンを含めて金属材料を脆くする負の作用を持つ「水素」に着目し、脆性な化合物であるTiH_2相を塊状チタン廃材の内部に生成・分散することで粉砕加工時間を大幅に短縮することに成功した。なお、TiH_2相は焼結過程において分解して水素原子としてTi粉末間を拡散・移動し、最終的には焼結体の系外に排出されて残留水素量は規格値を満足することを確認している。このように逆転の発想により従来は負の成分・元素とされてきた水素を積極的に活用することで延性のあるチタン素材を短時間で原料粉末化できる新たな加工プロセスを開発した。

サブテーマ２に関して、スポンジチタン廃材に含まれる鉄や酸素といった不可避的不純物は、従来の溶解鋳造材に含まれると、素材の延性を低下させる問題があり、従来からJISをはじめ各規格において上限値が設定・管理されており、それを超えるとスクラップ処分されてきた。これに対して、本研究では、粉末冶金法による固相焼結法（非溶解法）を用いて、鉄や酸素をチタン結晶内の溶質原子として均一に存在することで固溶強化を発現し、延性が低下することなく、著しい高強度化に成功した。また、強化理論や複合則に基づく強度解析に加えて、機械学習を取り入れた引張強度特性（応力－歪み曲線）を高い精度で予測できるモデルの開発に成功し、スポンジ廃材中の鉄や酸素の含有量が変化した場合であっても、それらの値に応じたチタン素材の成分・組成の最適化を可能とする革新的な合金設計手法を確立した。

サブテーマ３に関して、サブテーマ１で提案したTiH_2合成相由来の水素原子の高速拡散現象を活用し、Ti粉末間の固相焼結現挙動の促進を試みた結果、1.5%程度の水素量を含有することで粉末をプレス成形することなく、Ti粉末焼結体の相対密度を90%以上に高めることに成功した。しかも、焼結過程で系外に放出されるH_2ガスによる表面シールド効果により酸化反応を抑制できることを見出し、これを利用して従来の真空焼結条件を不活性ガス雰囲気への変更できるといった経済的に顕著な効果がある省エネ型焼結技術基盤を構築した。前記の通り、負の成分・元素とされてきた水素の特徴を活かして非真空雰囲気でのプレスレス固相焼結法は、高い独創性とコスト削減効果を有する従来にない革新的な製法である。

サブテーマ４に関して、従来のチタン圧延材の製造では、溶解鋳造法で作製した大型インゴットを出発原料素材に使用していた。他方、焼結材はプレス成形が不可欠ゆえに、大型素材の製造には不向きとされてきた。しかしながら、サブテーマ３の開発成果であるプレスレス固相焼結法（モールド粉末充填焼結法）の適用によって高密度の大型チタン焼結体の作製が可能となり、世界初のメートル級大型チタン焼結圧延材の製造を可能とした点は極めて高い先導性を有する。

＜行政等に貢献することが見込まれる成果＞

行政等への貢献の見通しとして、以下の２点が考えられる。

①我が国の特定重要物資候補であるスポンジチタンの効率的な資源再生

スポンジTiの世界生産量の約65％を中国、ロシア、ウクライナの３国が占める中、約30%を生産する日本だけでは、高まるチタンの世界需要に対して長期的な安定供給に限界がある。特に、高品質が要求される航空機部材への使用を念頭に、日本政府は経済安全保障の観点からスポンジTiの「特定重要物資」候補としての取り組み拡充を計画している。また、スポンジチタンの原料となる鉱石の全量を輸入に頼っている点も踏まえると、我が国にとって希少金属のチタンは資源循環が必要不可欠な素材である。こ

のような現状課題を解決する手法の一つとして、スポンジチタン廃材の高効率な再資源化技術の早期実用化と考える。

他方、汎用チタン合金であるTi-6%Al-4%V(Ti64)を構成するバナジウムは希少金属元素の一つであるが、その鉱石の世界産出量の80%強をロシアと中国が占めており、リチウムと同様に地政学リスクが極めて大きい元素といえる。前述の通り、本研究事業で開発したチタン廃材から再生したチタン合金は、上記のTi64合金の強度と延性をいずれも凌駕する優れた力学特性を有しており、本開発素材の性能評価を実施したユーザからも代替可能性が高いとのフィードバックを得ている。

以上のように本事業で取り扱うスポンジチタン廃材の効率的な再資源化技術の実用化を通じて、チタン素材の安定供給と同時に、地政学リスクを有する元素からの解放が実現できる。

②多量のエネルギー消費を伴うスポンジチタンの廃材再資源化によるCO_2ガス排出量の削減

スポンジチタンを製錬する際の単位体積当りの電力原単位(Wh/cc)に関して、代表的な工業用金属素材である鉄(4)やアルミ(35)と比較すると、チタンは77と約2～20倍大きいことが報告されている。このような多量のエネルギー消費、すなわち多量のCO_2ガス排出を伴うスポンジチタン素材において、最大で約20%が廃材となっている現状に対して、本開発技術を実用化してスポンジ廃材を完全にチタン合金へ再生することで顕著なCO_2ガス排出量の削減に貢献できる。

6．　研究成果の発表状況の概要

6－1．　成果の件数

成果の種別	件数
査読付き論文：	0
査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）：	0
その他誌上発表（査読なし）：	0
口頭発表（国際学会等・査読付き）：	1
口頭発表（学会等・査読なし）：	4
知的財産権：	1
「国民との科学・技術対話」の実施：	2
マスコミ等への公表・報道等：	2
研究成果による受賞：	0
その他の成果発表：	0

6－2．　主な査読付き論文等の主要な成果

成果番号	主要な成果（10件まで）
	特に記載すべき事項はない。

※この欄の成果番号は「Ⅲ．研究成果の発表状況の詳細」と共通です。

7．　国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

8．　研究者略歴

＜研究代表者略歴＞

代表者氏名	略歴（学歴、学位、経歴、現職、研究テーマ等）

近藤　勝義	大阪大学大学院工学研究科修了 博士（工学） 東京大学先端科学技術研究センター特任助准教授を経て、 現在、大阪大学　副学長、接合科学研究所　教授 専門：粉末冶金学、塑性加工学　研究テーマ：ユビキタス金属材料の高機能化

＜研究分担者（サブテーマリーダー）略歴＞

分担者氏名	略歴（学歴、学位、現職、研究テーマ等）	参画期間
1）梅田　純子	東洋大学社会学部卒業 博士（工学） 東京大学先端科学技術研究センター特任研究員を経て、 現在、大阪大学接合科学研究所　教授 主に粉末冶金を研究	2021年度 ～ 2023年度
2）坪川　翼	福井工業高等専門学校学士過程修了 現在、武生特殊鋼材株式会社　取締役常務 主に金属材料を研究	2021年度 ～ 2023年度

Ⅱ．　成果の詳細

Ⅱ－１　サブテーマ１「水素化熱処理と機械粉砕加工による工程内チタン廃材の直接原料化技術開発」

［サブテーマ１要旨］

サブテーマ１では、ブロック状スポンジチタン廃材の原料粉末化を目指し、低温熱処理により内部に脆性な水素化合物（TiH_2相）を合成散し、機械的粉砕加工性の向上を図ると共に、粉末メーカが保有する準量産設備を使った粉砕加工法での試作実験を通じて､加工費の試算と目標価格達成の検証を行った。

１．　サブテーマ１研究開発目的

サブテーマ１では、不純物成分である鉄（Fe）を含む工程内スポンジ廃材は通常、数十cmの大きさを有するブロック状素材として排出される。これを粉末冶金用原料粉末(粒子径:200μm以下)とするには、経済性に優れた効率的な粉砕加工技術の開発が必要である。本研究では、水素とチタンの化合物であるTiH_2相が脆性であることに着目し、廃材の内部にTiH_2相を生成・分散することで粉砕加工性の向上を図る。実験室レベルでの回転ボールミル粉砕加工機での検証データ・粉砕加工条件から企業が保有する準量産機での実験に展開し、目標とする粒子径（200μm以下）と材料歩留り（99%以上）を満足することを検証する。

２．　サブテーマ１研究目標

サブテーマ１	「水素化熱処理と機械粉砕加工による工程内チタン廃材の直接原料化技術開発」
サブテーマ１実施機関	国立大学法人大阪大学
サブテーマ１目標	先ずは、実験用小型装置を用いて塊状チタン廃材から粉末原料を高効率に生成する粉砕加工法を確立した後、量産化を目指してチタン粉末製造メーカでの生産設備に展開して加工条件の適正化を行う(有償外注試作実験)。焼結用原料粉末として利用できる粒子径は200μm以下であることから、機械粉砕加工により得られるチタン粉末の粒子径:200μm以下、回収率（歩留り）:99%以上を目標とする。

３．　サブテーマ１研究開発内容

サブテーマ１では、ブロック状Ti廃材に対して、水素ガス雰囲気中で低温熱処理を施して脆い水素化合物TiH_2を30%ほど廃材試料内部に合成・分散して粉砕加工性の向上を図った。続いて、実験用小型回転式ボールミル粉砕加工機を用いて粉砕処理時間をパラメータとし、粒度分布と粉砕時間の相関データを取得した後、目標粒子径(<200μm)を満たす加工条件を抽出した。得られた結果を用いて、量産化を目指した振動式連続粉砕機（最大処理能力50kg/hr：外注加工）によるスケールアップ加工実験を実施した。その際、実験用小型装置での粉砕加工条件から投入エネルギー(kJ/kg)を算出し、それを満たす量産機での加工条件（振幅・振動数）を設定した。両条件の組合せのもとで目標粒子径を満たすチタン粉末の回収率≧99%となる加工条件を選定した。さらに、武生特殊鋼材株式会社で試作するスケールアップ化したプロトタイプ素材に要する粉砕チタン粉末の供給に向けて、トーホーテック株式会社の協力を得て準量産試作実験を実施し、適正化した粉砕加工条件により目標粒子径を満足するチタン粉末を試作した。

４．　サブテーマ１結果及び考察

○示差熱量重量分析によるTiH_2化合物相の合成・分解温度の把握とＸ線回折によるTiH_2相の同定

○水素化熱処理したTi廃材の粉砕加工条件の適正化と粉末回収率の算出および粉砕Ti粉の特性評価

先ず、示差熱量重量分析（TG-DTA）を用いて水素化チタン化合物（TiH_2）相の合成および分解温度を把握した。Tiやマグネシウム（Mg）など水素化合物相を合成する金属において、水素化反応と脱水素化反応は可逆的である。つまり、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TiH_2粉末を対象にTG-DTA装置を用いてその熱的挙動を調査し、水素化および脱水素化反応温度域の抽出を試みた。標準試料Al_2O_3、昇温速度20 K/min、最高温度1273 Kとし、Arガス雰囲気下で行ったTiH_2粉末および比較用純Ti粉末（平均粒子径は29.7 μmと28.3 μm）の分析結果を図1-1に示す。TiH_2粉末の熱量変化（ΔDTA）に注目すると、約773 K(500℃)および873 K(600℃)付近に見られる吸熱ピークに加えて、1173 K（900℃）付近にも小さな吸熱ピークが確認された。このうち、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しており、昇温に伴うチタンのα→β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）温度である1158 Kとも近い温度といえる。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TiH_2粉末の重量減少挙動と対応しており、その減少率（約3 wt.%）がTiH_2粉末の水素含有量（3.5～4 wt.%程度）に概ね等しいことからTiH_2の熱分解（脱水素化反応）に相当するといえる。熱力学データによれば、TiH_2は1047 K（774℃）で標準自由エネルギー変化が零、つまり、この温度以上ではチタンと水素の単体に分離してそれぞれの状態で存在できる。これは先のΔDTA曲線において、前者の2つの明瞭な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TiH_2の脱水素反応を示唆していることを裏付けている。このように複数段階を経るTiH_2の熱分解による脱水素反応は既往研究においても報告されており、純Tiを生成するまでの反応機構は次の４段階で進行する。

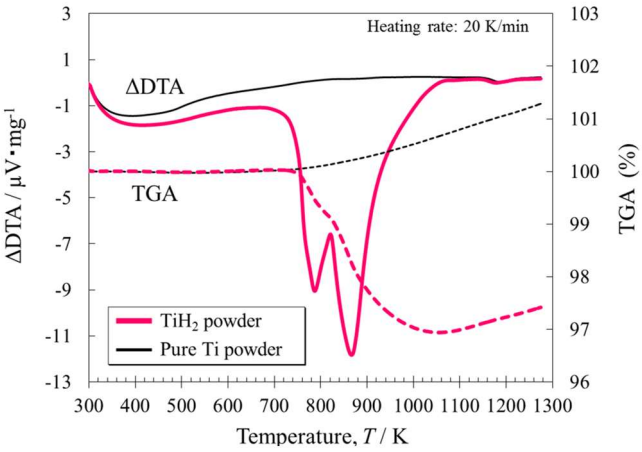


図1-1. TiH_2/Ti粉末のTG-DTA分析結果

$$TiH_2 \rightarrow TiH_X(\delta) + H_2\uparrow \quad (1.5 < X < 2) \qquad (1\text{-}1)$$

$$\delta \rightarrow \beta_{H(High)} + H_2\uparrow \qquad (1\text{-}2)$$

$$\beta_{H(High)} \rightarrow \beta_{H(Low)} + H_2\uparrow \qquad (1\text{-}3)$$

$$\beta_{H(Low)} \rightarrow \alpha_H + H_2\uparrow \qquad (1\text{-}4)$$

ここで、$TiH_X(\delta)$はX=1.5～2という広い不定比組成範囲を有するδチタン水素化物（δ-TiH_X）であり、$H_2\uparrow$は水素ガスの脱離、$\beta_{H(High)}$は高濃度の水素を固溶したβチタンをそれぞれ意味しており、また$\beta_{H(Low)}$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チタンに相当する。なお、脱水素化反応が終了する1073K付近から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に起因しており、TiH_2粉末から生成したチタン粉末の酸化現象によるものと考えられ、純Ti粉末のTGA曲線においても同様に760K付近から重量増加の傾向が伺える。以上の結果より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H_2ガスとして除去できることを明らかにした。また上記の結果は、続く粉砕加工処理後の水素含有スポンジTi粉末からの水素成分の除去の可能性を示唆するものである。

上述の通り、水素化反応と脱水素化反応は可逆的であるため、TG-DTA結果より対象とするスポンジTi廃材小片も水素ガス雰囲気中において、600℃付近での熱処理により脆性なTiH_2相を素地内部に安定的に生成・分散できると考えられる。また、この知見は後述のサブテーマ３におけるモールド粉末充填焼結法の温度条件の設定に際して有益な情報になる。

次に、工程内Ti廃材ブロックの水素化熱処理と粉砕加工性の相関性について調査した。東邦チタニウム株式会社のスポンジチタン還元工程で発生した塊状廃材（Ｂ級チタン）を同社で10～20mm程度の小片ブロックに切断したサンプルを入手した。

上記のTG-DTAの結果を踏まえて、水素還元炉を用いてこれら小片ブロックに対して水素化熱処理を実

施した（条件：650℃×2hr保持、水素ガス流量：5 L/min.）。その結果、試料中の水素量は3.25 wt.%に増加した（廃材中の水素量：0.008 wt.%）。水素化熱処理前後での試料サンプルのX線回折結果を図1-2に示す。水素化熱処理後にTiH_2の回折ピークが検出されており、上記の条件によりTiH_2相の生成が可能である。この試料から約100g採取し、スタンプミルによる１次粉砕加工（最大５分間）を施した結果、約３分間の加工時点で粒子径が0.5 mm以下の粗粒粉末が得られ、小片状のＢ級スポンジ試料の素地中に脆いTiH_2相が生成・分散することで粉砕加工性が著しく向上したといえる。１時間のボールミル粉砕加工後に篩分して得られた粗粒粉（45 μm<d<150 μm）と微粒粉（d<45 μm）のメディアン粒径は、それぞれ20.4 μmと70.9 μmであったが、後者では約12 μmと83 μmに2つのピークが確認された（図1-3）。また、SEM観察結果に見るように粉末粒径に関係なく、いずれの粉末も角張った異形状を有しており、Ti素地中に分散する脆性なTiH_2相に起因した破砕挙動によるものといえる。また、両粉末において酸素量および窒素量はともに、熱処理前のスポンジ原料と比較して増大しており、熱処理過程および大気中での粉砕加工過程で増加したと考えられるが、特に、微粒粉に含まれる酸素量が著しく増大していることから粉砕加工の酸化反応による影響が考えられる。

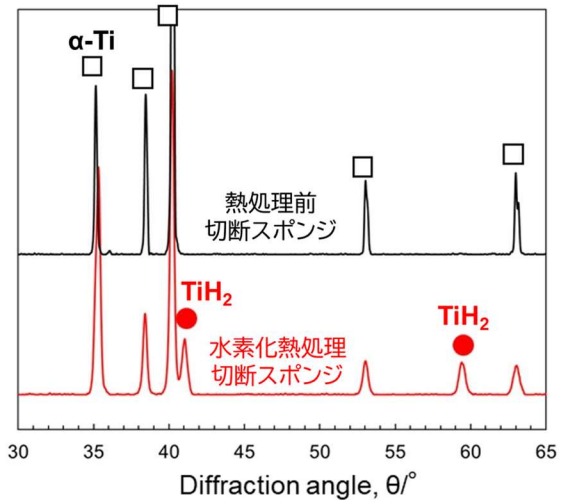


図1-2. 水素化熱処理によるTiH_2合成

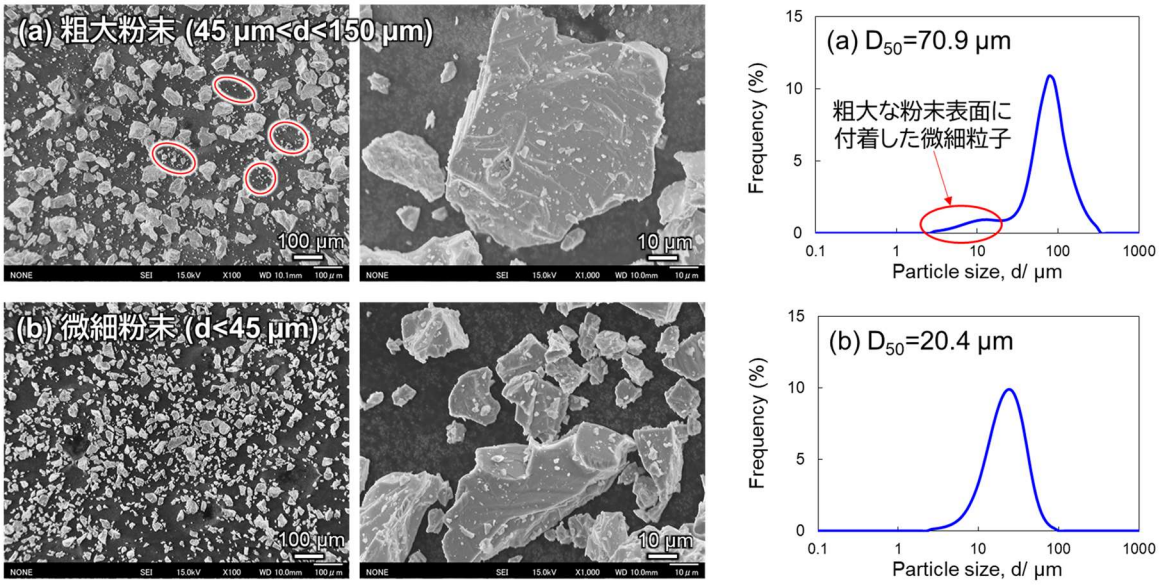


図1-3. スタンプミル１次粉砕と回転ボールミル２次粉砕加工を施したTiH_2含有B級スポンジ試料の外観SEM写真と粒度分布測定結果―(a)粗大粉末、(b)微細粉末

上記の水素化熱処理したB級スポンジ小片ブロック（約300g）についても同様に、スタンプミル１次粗粉砕と回転ボールミル２次微粉砕加工を施した。この条件で５バッチの粉砕加工実験を行ったが、Ti粉末の回収率は99.2～99.6%であった。いずれの場合も上記のSEM写真に見るように粉砕後の試料は角張った形状を有し、その平均粒径は18～22 μmの範囲にあり、目標値（平均粒径：200 μm以下、回収率：99%以上）を満足する結果であった。

○量産設備を利用した水素化熱処理＋粉砕加工工程で得られた工程内廃材由来Ti粉末の特性評価

上記の結果を踏まえて、トーホーテック株式会社が保有する水素化・脱水素化熱処理用量産設備（生産ライン）を借用し、準備した廃材小片ブロック（約5kg）を水素ガス雰囲気（流量情報は開示されず）下で650℃にて3hr加熱保持した。熱処理後の試料に含まれる水素量は3.46 wt.%であり、小型実験装置による熱処理での結果と同程度であることを確認した。そこで、図1-4に示すスタンプミル装置を用いて小

片ブロックに対して１次粉砕加工を施した。その結果、約5分程度で粗粒粉体が得られ（粉砕加工性60kg/h）、量産工程での処理能力（70kg/h）に近いレベルであることが明らかとなった。

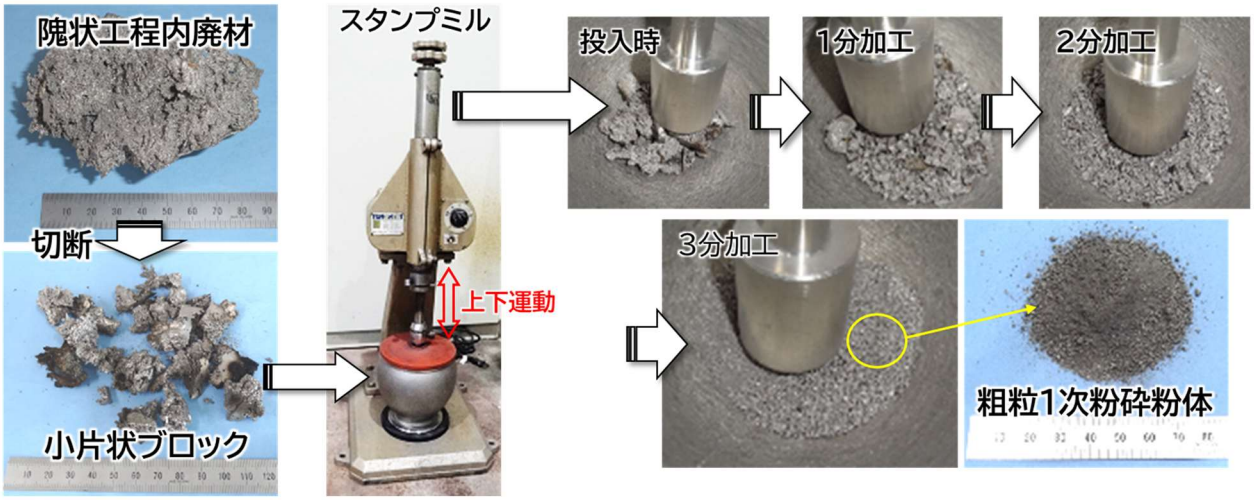


図1-4. スタンプミルを用いたTiH_2含有Ti廃材ブロックの粉砕加工状況

５．　サブテーマ１研究目標の達成状況

サブテーマ１では、ブロック状スポンジ廃材の原料粉末化を目的に、脆性なTiH_2相の生成・分散による塊状素材の粉砕加工性を改善した結果、目標粒子径：200μm以下を十分に満足する18～22μmを達成し、その際の材料歩留り（回収率）はほぼ100%であった（目標値99%以上）。よって、サブテーマ１に関する研究目標は達成したといえる。

Ⅱ－２　サブテーマ２「理論計算と実験解析による鉄・酸素含有高強度チタン合金の開発」

［サブテーマ２要旨］

サブテーマ２では、スポンジチタン廃材に含まれる不純物成分である鉄(Fe)と酸素(O)を有効活用することでチタン合金の強度と延性を同時に向上することを目指し、各元素成分を原子レベルでTi結晶内に均一固溶するプロセス条件を検討した。得られたTi-Fe-O系焼結圧延材の引張試験結果と組織構造解析データからFeとOの強化量について定量解析を行うと共に、目標値（引張強さ≧1100MPa、伸び≧15%）を満たす合金組成を決定した。また機械学習を使ってFe含有量が変化した際の引張強度特性（応力―歪み曲線）を高い精度で予測できるモデルを開発した。さらに、これらの成果に基づき、武生特殊鋼材株式会社でのスケールアップ化チタン焼結圧延材を試作し、量産化に向けて目標特性を満足する加工条件と化学組成のバラツキに関するプロセスウィンドウズを設定した。

１．　サブテーマ２研究開発目的

サブテーマ２では、スポンジチタン廃材中の不可避的な不純物成分（鉄と酸素）の有効活用によるチタン合金の引張強度特性の向上を目的とする。目標値は上記の通りであるが、実験してレベルでの試作評価結果を踏まえて、武生特殊鋼材株式会社が保有する量産用圧延加工機でのスケールアップ化素材においても同様に、目標特性を満足するための組成と加工条件の適正化を図り、量産化に必要なプロセスウィンドウズを設定する。

２．　サブテーマ２研究目標

サブテーマ２	「理論計算と実験解析による鉄・酸素含有高強度チタン合金の開発」
サブテーマ２実施機関	国立大学法人大阪大学
サブテーマ２目標	サブテーマ１で試作する廃材から作製したTi-Fe-O系合金粉末を出発原料とし、必要に応じて鉄や酸素を添加することで強度と破断伸びのバランスを図り、高強度・高延性を有するチタン合金を開発する。現行製品に使用されている汎用チタン合金（Ti-6%Al-4%V）の引張強さ920MPa、伸び10%を遥かに越えることで、本開発チタン材の市場シェアの拡大を図る。特に、①高強度化による薄肉・軽量効果化、②伸び向上による信頼性向上が期待できる。具体的には引張強さ：1100MPa以上（20%増）、伸び：15%以上（1.5倍）をアウトカム目標値とする（後述する現地ユーザの要求特性に基づいて設定）。

３．　サブテーマ２研究開発内容

サブテーマ２では、スポンジチタン廃材に含まれる不純物成分（酸素と鉄）の有効利用を目的に、酸素原子による固溶強化と、高い変形能を持つβ-Ti相への鉄原子固溶による延性向上を同時に実現するための合金試作実験を行った。先ず、第一原理計算と固溶強化理論（Labuschモデル）を適用して強度と伸びの最大化に必要な両元素の適正量を予測した。併せて、AI（機械学習）を用いて組成（Fe添加量）と結晶組織因子（β相含有率と幅）からTi-Fe系焼結圧延材の引張強度特性を予測するモデルを確立した。次に、上記で決定した組成範囲内でTi-Fe-O系焼結圧延材を試作し、目標値（引張強さ≧1100MPa、伸び≧15%）を満たす合金組成を決定した。また、この成果を用いて武生特殊鋼材株式会社と共同で、同組成の焼結圧延材の量産化に必要な組成幅と焼結・圧延時の温度幅（プロセスウィンドウズ）を設定した。試作したスケールアップ化チタン材（プロトタイプ素材）の結晶組織および力学特性を調査・解析し、組成と加工条件の範囲内で上記の引張特性に関する目標値を満足することを実証した。

４．　サブテーマ２結果及び考察

○廃材由来Ti粉末を用いた焼結合金の試作と特性評価

○鉄固溶β-Ti相の形成によるTi焼結体の強化量予測と定量解析

これまで述べてきた通り、工程内スポンジTi廃材（B級スポンジ）は、高濃度の鉄Feと酸素Oを不純物成分として含むが、FeとOはそれぞれβ-Ti相およびα-Ti相の安定化元素である。ゆえに、Ti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、Ti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、それぞれの元素が結晶粒界付近に濃化・偏析してTi合金の延性低下を招く。例えば、酸素や炭素など不純物量が異なるTi-7%Fe合金を準備し、引張強度特性を評価した既往研究結果（図2-1）によれば、最大で6%程度の破断伸び値であり多くの場合に弾性領域で破壊する脆性な挙動を有する。他方、本代表者らは、既往研究にて非溶解製法である粉末冶金法を用いて比較的大きい冷却速度（10～10^2℃/秒以上）条件下でTi合金を作製した場合、FeとOが固溶原子として安定して存在することを明らかにしている。

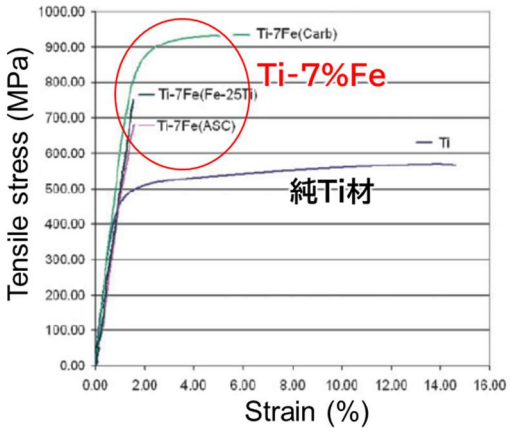


図2-1. Ti-7%Fe合金の引張強度特性

そこで、サブテーマ２においては、両元素によるTi合金の強化量予測を目的に、古典強化理論（Labuschモデルと複合強化則）および第一原理計算を用いて、目標とする強度特性を達成するために必要な鉄・酸素含有量の適正範囲を抽出すると共に、その数値計算結果の妥当性に関して試作したTi合金の引張試験を通じて実証する。さらに、AI（ニューラルネットワークを基本とした機械学習）を用いて、Fe含有量が変化した際のTi-Fe系合金の引張強度特性（応力-歪み線図）を予測できるモデルを開発し、B級スポンジ中のFe含有量が異なる場合であっても力学特性を高い精度で予測する新たな手法を確立する。

先ず、模擬Ti-Fe系焼結合金として、純Ti粉末と純Fe粒子の混合粉末を出発原料（Feの最大添加量：6 wt.%）とし、これを従来の加工熱処理法（固相焼結＋熱間押出加工）を用いて棒状Ti-Fe焼結材に固化した。最初にSEM-EBSD解析および透過型電子顕微鏡TEM観察により各試料の結晶組織構造とFeの固溶状態について調査した。各試料におけるα/β-Ti結晶粒の形状と大きさ、各相の分布状態と構成比率に関するIPF mapおよびPhase mapを図2-2に示す。(-1)に示すCompo像において、黒色部がα相、グレー領域がβ相に相当し、室温においてもβ相として残存する。また、(-3)のPhase mapよりβ相の面積比率はTi-1%Fe材で4.0%となりFe含有量の増加に伴いβ相の面積比も増大し、Ti-6%Feでは48.4%に達した。また、α-Ti相の平均結晶粒径の変化に着目すると、純Ti材では12.4 μmであるのに対して、Ti-4%Fe材では1.3 μmと約1/10に減少しており、Fe成分の添加によって結晶粒径が著しく減少した。このような結晶粒微細化は粒界強化を発現し、Ti合金の高強度化に大きく寄与する。熱間押出加工直前の高温域では、Fe成分を含むことでα＋βの２相状態を形成するが、α単相状態と異なりβ相の存在によってα相の粒成長が抑制された状態で押出加工が施される。その結果、微細なα-Ti結晶粒が生成すると同時に、β相と共に加工方向に並行に配列したα＋β二相組織を形成する。その際、α相の結晶粒成長を抑制するβ相の割合が多いほど、すなわちFe含有量が多いほどα-Ti相の粒成長が抑制され、結晶粒微細化が進行する。その結果、Ti-4%Fe材においてα-Ti結晶粒径が最も小さくなったと考える。一方、Fe含有量が6%では、30～50 μm程度の旧β粒内にランダムに配列した針状α相が確認された。この場合もβ単相域で熱間押出加工が行われており、加工後のβ相粒内では複数の箇所からβ→α相変態が生じる。その過程で形成されるα相は、Fe固溶量が極めて小さいことからFe原子を吐き出しながら特定方位に対してα-Ti相の粒成長が進行する。その結果、ランダムな方向に針状α相が生成し、結晶同士の接触によって粗大化が抑制されたと考えられる。次に、各焼結材のα-Ti相粒界近傍を対象としたTEM-EDSによる元素分析結果を図2-3に示す。いずれの試料においてもFeの固溶領域は明確に区別でき、α-Ti結晶粒界に位置している。また、電子線回折像からFe固溶領域はβ-Ti相であることも同定した。図2-2に示したPhase mapと同様、TEM観察による微視的な構造解析においてもFe含有量の増加に伴いFe固溶領域、つまりβ相の面積比が増大した。さらにFe固溶量の分布状態を分析すべく、TEM-EDSによる点分析を行った結果、Feの含有量が少ないTi-1%Fe材に関しては、β相の領域が小さくFeの割合が12.7～13.0 at.%の範囲でほぼ一定であった。Ti-2～6%Fe材ではβ相領域が拡大するため、Feの割合が8.49～11.45 at.%と多少のばらつきが生じ

た。Ti-1%Fe材でのFe原子含有率と比べてやや低下しているものの、ほぼ同程度のFe固溶量であると考える。他方、α-Ti相の領域におけるFe含有率は0.20 at.%以下と純Ti材と同等であり、添加したFe成分はβ-Ti相内にのみ固溶したといえる。

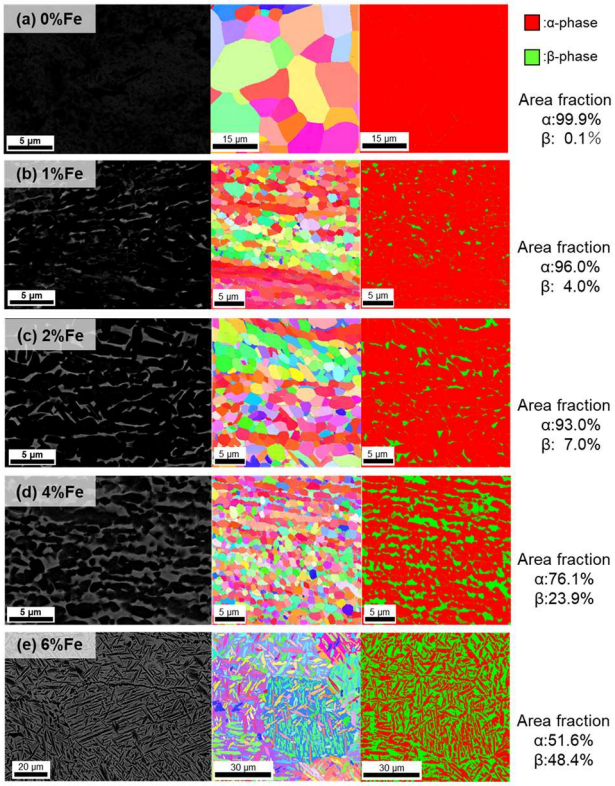


図2-2. SEM-EBSD解析によるTi-X%Fe系(X=0～6)焼結合金のα/β-Ti相同定

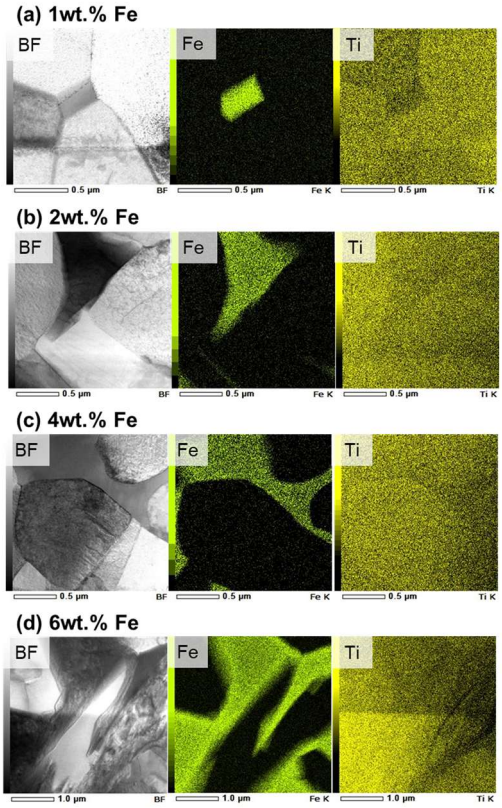
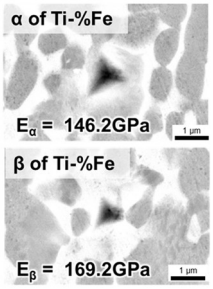


図2-3. Ti-Fe系焼結合金のTEM-EDS元素分布解析結果

以上の結果より今回のFe添加量の範囲（最大6 wt.%）では、β-Ti相内に固溶するFe濃度はほぼ一定であることからFe原子の固溶によるβ-Ti相の強化量もFe添加量に関わらず一定といえる。ゆえに、Fe固溶β-Ti相の面積率を考慮した複合則を用いてTi-Fe系合金の強化量予測が可能と結論付けられる。

そこで、Fe固溶β-Ti相の力学特性として、引張強さや耐力値を正の相関を有するヤング率（E値）に着目し、引張試験結果（耐力値）との相関性を定量的に解析してFe添加量と引張耐力値の関係を調査した。先ず、ナノインデンテーション試験を用いてTi-4%Fe焼結合金中のα-Ti相およびβ-Ti相のヤング率を測定した結果の一例を図2-4に示す。平均値を算出したところ、それぞれE_α=146.2 GPaとE_β=169.2 GPaとなり両者の有意差が確認できた。複合則によるTi-Fe系合金の平均ヤング率は$E=E_\alpha \times S_\alpha + E_\beta \times S_\beta$（$S_\alpha$、$S_\beta$：各相の面積分率、$S_\alpha+S_\beta=1$）として表記でき、各試料の$S_\alpha$と$S_\beta$は先のSEM-EBSD解析結果を利用する。先ず、模擬Ti-Fe合金を対象に、引張試験で得られた耐力値の増加量（基準となる純Ti材との差異）と複合則により算出した平均ヤング率およびβ-Ti相面積率の相関を図2-5に示す。いずれの特性に関しても高い相関係数のもとで線形関係が確認でき、本実験で得られたFe添加量による耐力値の増加率（具体的には95 MPa/1 wt.% Fe）を用いてFe固溶β-Ti相の強化量を高い精度で定量的に予測可能といえる。



	Young's modulus, *E* / GPa	
	α phase	β phase
1	154.9	155.7
2	145.2	181.7
3	146.3	164.1
4	138.5	175.3
Ave.	**146.2**	**169.2**

図2-4. ナノインデンターによるTi-4%Fe焼結材中のα/β-Ti相のヤング率計測値

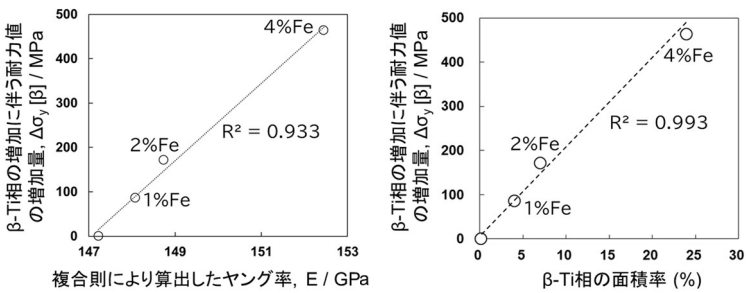


図2-5. 引張試験で得られた耐力値の増加量と複合則により算出した平均ヤング率およびβ-Ti相面積率の相関

○酸素固溶α-Ti相の構造解析とLabuschモデルによる強化量の定量解析と予測

JIS規格では、Ti鋳造材に含まれる酸素量の上限値を0.4 wt.%と規定している。これを超えると酸素成分が結晶粒界に濃化・偏析し、延性（例. 伸び値）低下を招く。そこで、東邦チタニウム㈱の協力を得て、異なる酸素量（0.21～0.96 wt.%）を含むTi鋳造材を試作し、その引張強度特性を調査した。図2-6に見るように酸素含有量の増加に伴って破断伸び値が低下する傾向が確認でき、また同図に示すEPMAによる酸素分布解析結果から粒界近傍での酸素成分の濃化・偏析が確認できる。他方、引張耐力値は酸素量と共に増加しており、酸素原子がα-Ti結晶内に溶質原子として存在することで固溶強化が作用した結果といえる。

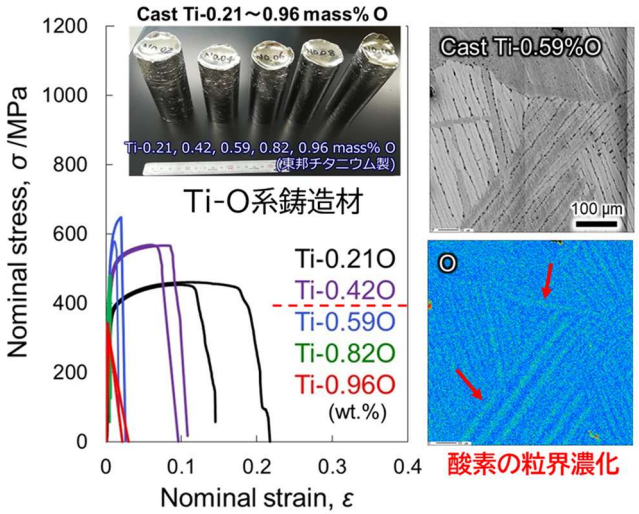


図2-6. Ti-O系鋳造材の引張特性と酸素分布

そこで、酸素成分の偏析現象を抑制し、同時にα-Ti結晶内に原子として均一に固溶する組織構造が固相焼結法によって得られれば、Ti-O合金において延性の低下なく、高強度化を達成できると考えた。つまり、Ti廃材に含まれる不純物成分である酸素を固溶強化元素として活用できる。具体的な模擬Ti-O合金として、純Ti粉末とTiO_2粒子の混合粉末を出発原料（TiO_2の最大添加量：1.5 wt.%）とし、Ti-Fe系と同様に固相焼結＋熱間押出加工を用いて棒状Ti-O焼結材に作製した。なお、固相焼結過程において生じる熱力学的に安定な酸化物TiO_2の分解挙動に関して、第一原理計算を用いて算出した生成自由エネルギーの比較を通じて、α-Ti結晶粒内の八面体孔サイトに酸素原子が固溶する状態が最安定であることを既存論文（K. Shitara et al.、 Materials Science and Engineering A 843 (2022) 143053）にて解説しており、詳細についてここでは割愛する。

先ず、酸素原子が上記の最安定サイトに存在した際のα-Ti結晶内のa軸/c軸方向での格子定数の変化を第一原理計算により算出した。その結果をXRD解析により測定したTi-O系焼結体の格子定数変化（実験値）を併せて表2-1に示す。格子定数の変化（増減）は、固溶原子の周辺に歪み場を形成し、転位の移動を抑制することで強度が増大する。つまり、格子定数の変化量を把握することで強化量の予測が可能となる。第一原理計算および実験解析によるそれぞれの結果において、a軸方向の格子定数はほぼ変化せず一定であるが、c軸方向では大きな増加が認められ、格子定数の変化傾向に関して計算と実験の結果は良く一致しており、さらに軸比c/a値の変化率も同じ傾向を示した。

表2-1. α-Ti結晶内のa軸/c軸方向での格子定数の変化に関する第一原理計算結果とXRD結果の比較

格子定数(Å)	第一原理計算結果			X線回折による測定結果		
	a axis	c axis	c/a	a axis	c axis	c/a
無し	2.9313	4.6294	1.5793	2.9483	4.4846	1.5809
O固溶	2.9327 (+0.05%)	4.6493 (+0.43%)	1.5853 (+0.38%)	2.9531 (-0.01%)	2.6983 (+0.21%)	1.5910 (+0.13%)

次に、粉末冶金法で作製したTi-O系焼結押出材の引張試験結果（応力-歪み線図）を図2-7に示す。同図中には、各試料に含まれる酸素量の分析結果を質量%(wt.%)で表記しており、例えば、1.5 wt.% TiO_2粒子を添加した際のTi-O焼結材の酸素含有量は0.706 wt.%であった。酸素含有量の増加に伴い、引張強さと耐力値は顕著

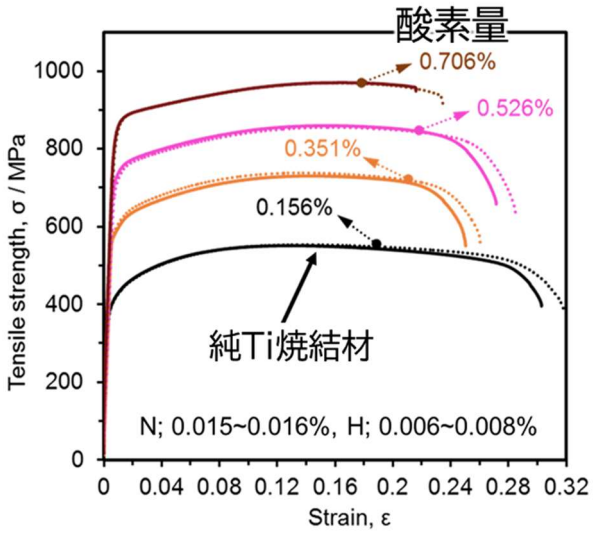


図2-7. 酸素固溶Ti焼結材の引張強度特性（応力-歪み線図）

に増大しており、酸素固溶強化機構が作用していることが分かる。他方、破断伸び値に着目すると、僅かな低下は確認できるが、いずれの試料も20%を超える伸び値を示しており十分な延性を有している。以上の結果より固相焼結法の適用を通じて、高濃度の酸素成分を含むTi材において、酸素原子の均一固溶を促すことで延性の低下を抑制し、著しい高強度化を図ることが可能といえる。

次に、酸素固溶強化量を定量的に解析・予測すべく、次式に占めるLabuschモデルの適用を試みた。

$$\text{Labuschモデル：}\quad \Delta\sigma = \left(\frac{F_m{}^4 w}{4Gb^9}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{c^{\frac{2}{3}}}{S_F} \qquad (2\text{-}1)$$

ここで、F_m：固溶原子と刃状転位に働く相互作用力の最大値、w：転位と固溶原子の相互作用が及ぶ範囲、G：剛性率、b：バーガースベクトル、S_F：シュミット因子、c：固溶原子濃度、wは5b程度と見積られる。なお、材料定数のなかでF_m値に関して、α-Ti結晶粒は非対称な結晶構造である最密六方構造ゆえ、その理論的導出が不可能である。そこで本研究では、引張試験で得られた耐力値の実験データベース(D.B)を活用し、Labuschモデルにおける$c^{2/3}/S_f$を変数として耐力値の増加量との相関性として整理・解析した。その結果、図2-8に示すように両者の間には強い正の相関が確認でき、この直線近似式の勾配に相当するF_m値を算出・採用して、異なる酸素量を含むTi焼結材における酸素固溶強化量を導出する。

そして、上述した第一原理計算に基づく計算D.Bと引張試験による実験D.Bを融合した結果、図2-9に示すように格子定数の変化率（歪み）に関する計算値と引張試験で得られたF_m値の間には、強い正の相関性が確認できる。つまり、 Ti材の酸素含有量が判れば、試作実験を行わずに耐力値の強化量を高い精度で算出できることを示唆しており、本計算手法を用いれば、要求する耐力値を発現するために必要な酸素量を予測・提案できることを明らかにした。

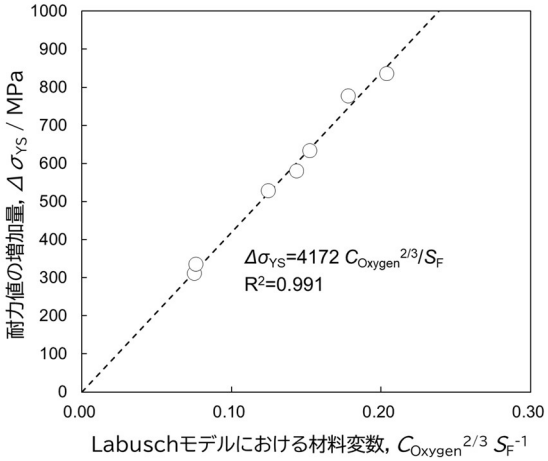


図2-8. Labuschモデルの材料変数と耐力増加量の相関解析データ

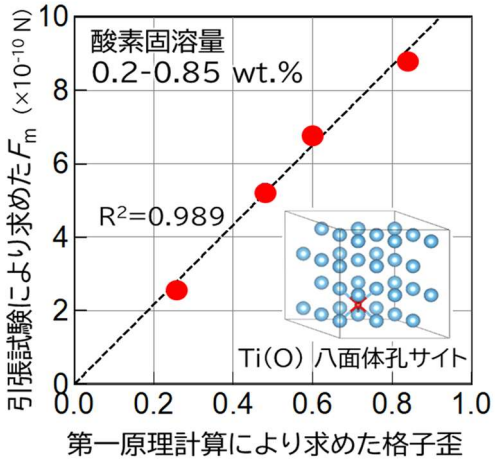


図2-9. 実験D.Bと計算D.Bから算出したF_m値と格子歪の関係

そこで、本サブテーマで設定した焼結圧延Ti材の引張強さに関する目標値（1100 MPa以上）の達成に有効な鉄および酸素の添加量の予測とその妥当性検証について、前述した計算手法に基づいて各元素の配合組成を設定すると共に、その合金組成に基づいてTi-Fe-O系焼結圧延材を試作し、引張試験を通じて本研究で提案する合金設計手法の有効性を実証する。先ず、Fe成分の固溶強化β-Ti相の生成による耐力値の増加量は95 MPa/1wt.% Feであり、酸素成分のα-Ti相への固溶による耐力値の増加量は$4172\times c^{2/3}/S_f$ (S_f=0.42)と表記できる。また圧延加工により結晶粒の微細化を伴うために粒界強化が作用する。これはHall-Petch経験式（$\Delta\sigma=(d_0^{-0.5}-d^{-0.5})\times k_0$、$k_0$=18 MPa/mm$^{0.5}$）を用いて導出できる。本研究では、純Ti焼結圧延材（引張強さ；528 MPa）を基準材料とした。他方、破断伸び値15%以上といった延性を維持するため、塑性変形能が高いβ-Ti相の形成が不可欠となる。そこで、配合組成の一例としてTi-4.0 wt.% Fe-0.44 wt.% Oを設定し、上記の条件に基づいて引張強さを算出すると次の通りとなる。

σ=528 MPa(基準材)+95 MPa×4.0(Fe固溶β-Ti)+248 MPa(O固溶α-Ti)+46 MPa(粒界強化)=<u>1212 MPa</u>

一方、上記の配合組成となるように純Ti粉末、純Fe粒子、TiO_2粒子を秤量・混合し、固相焼結（大阪大学にて実施）および熱間圧延加工（武生特殊鋼材株式会社にて実施）を施して厚み約2mmの圧延材を試作

し、引張試験を実施した。その結果、図2-10に示すように引張強さは1189 MPa、破断伸び値は28.4 %となり、サブテーマ２で設定した目標値を満足することを確認した。

また、試作材にて確認した引張強さ(1189 MPa)は、前記の計算結果(1212 MPa)に比較的近い値であることから今回、提案した計算手法によって鉄と酸素の添加によるTi合金の強化量を高い精度で予測可能であると結論付けられる。なお、同図には市販の汎用チタン合金(Ti-6%Al-4%V/Ti64合金)の試験結果を併記しているが、鉄と酸素といった不純物成分のみで強化したチタン焼結圧延材は、汎用合金の力学特性を大幅に上回ることが明らかとなった。

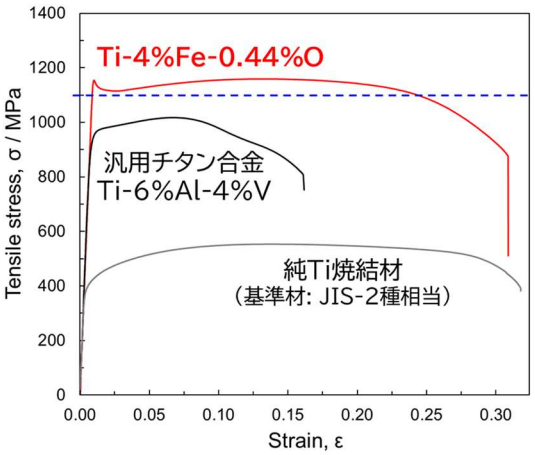


図2-10. 試作したTi-Fe-O焼結圧延材と比較材（Ti64合金と純Ti焼結材）の引張試験結果

○AI（機械学習）援用によるチタン廃材から再生したTi-Fe系合金の引張強度特性の予測モデル開発

上述の通り、結晶粒微細化による粒界強化（経験則）と固溶強化古典理論（Labuschモデル）の併用によりTi-Fe-O系合金の引張強さや耐力値を高い精度で予測できることを明らかにした。一方、チタン合金を含めて金属材料では、化学組成が同じであっても結晶組織構造が異なれば、引張強さや破断伸びなどの力学特性も大きく変化することが知られている。一例として、今回のTi-Fe系合金において6 wt.% Feを添加した高強度Ti-Fe焼結圧延材を作製する際、熱間圧延加工前の焼結体に対して組成・組織の均質化熱処理を施した場合と同熱処理無しの試料を準備し、同一条件で熱間圧延加工を施した際のSEMによる組織観察結果と引張試験結果を図2-11に示す。両者のSEM観察結果において、薄い灰色を呈する領域はFeを含むβ-Ti相であり、黒色部は純Ti組成に近いα-Ti相に対応する。均質化熱処理の有無により結晶組織は大きく異なることがわかる。例えば、(a)熱処理無し材では、長さにバラツキがあるβ相が圧延加工方向に沿って帯状に配列しているが、(b)熱処理材においては比較的大きさが揃った粒状β相が分布する均質な組織を呈している。また、引張強度特性においても両者は強度と延性（歪み）に顕著な差異が見られる。特に、(b)熱処理材は上記の通り、微細な結晶組織を有することで本来であれば、粒界強化が作用することで試料(a)に比べて高強度特性を示すと考えられるが、試料(b)の引張強さや耐力値は低い結果となった。なお、前出の図17に示したTi-Fe-O系合金には、均質化熱処理を施しており、(b)に近い均質な結晶組織を有することで従来の強化理論や複合則の適用により強度予測が可能であった。

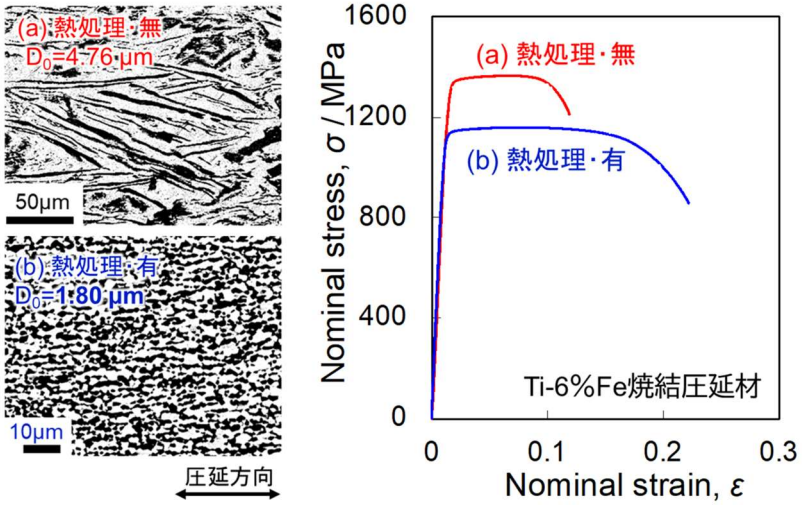


図2-11. Ti-6%Fe焼結圧延材のSEM組織観察結果と引張強度特性（焼結後の均質化熱処理の有無の影響に関する調査）

このように不純物成分であるFeはβ相安定化元素ゆえ、Fe成分を含むスポンジTi廃材を原料とするTi-Fe系合金の強化量予測に際しては、Fe含有量だけでなくβ相の分布状態を考慮する必要がある。このように引張強度特性が結晶粒径や配向性、β相の面積率や分布状態などの多数の組織因子に依存し、しかも各因子が相互に影響し合うため、それぞれを独立に制御することは極めて困難である。その結果、各組織因子の引張特性への寄与度に関する定量的かつ系統的な理解には限界がある。そこで本研究では、人工ニューラルネットワーク(ANN)を基調とする機械学習を用いてTi-Fe系合金における主要な強化因子を特定し、引張強度特性を示す応力－歪み線図を予測するモデルの作成とその妥当性の検証を行う。

これまで同様、廃材を模擬したTi粉末とFe粒子の混合体からTi-Fe焼結合金(Fe含有量:0、2、4、6 wt.%)を作製した。ここでは放電プラズマ焼結SPS（真空度6 Pa、温度1000 ℃、圧力30 MPa、保持時間3.6 ks）を用いて焼結体を準備し、各試料に対して750℃（α～α＋β二相温度域）と1000℃（β単相温度域）の２条件で熱間圧延加工を行い、同一組成でありながら異なる結晶組織を有する素材を作製した。これらのTi-Fe系焼結圧延材を学習用試料として用いた。一方、検証用試料の作製に関して、同じ原料粉末からなるTi-4 wt.% Fe混合粉末をSPS焼結（真空度6 Pa、温度900 ℃、圧力40 MPa、保持時間1.8 ksec）した試料に対して、学習用試料とは異なる熱処理・圧延条件(1050 ˚Cにて1時間の固溶化熱処理後に水冷処理→800℃にて熱間圧延加工）を付与した。得られた圧延材に対して、XRD解析、SEM-EDS元素分析、EBSD解析による組織構造解析と常温引張試験を行った。図2-12に示すように本実験では、取得した組織因子（12個）に関するデータを入力変数（データセット）とし、Materials Genome Integration System Phase and Property Analysis (MIPHA) により機械学習を実施した。Lasso回帰を用いて各入力変数の影響度を比較することで適切な入力変数を選択し、それら数を変えた際のANN機械学習結果の決定係数（R^2値）の比較を通じて変数選択の影響を考察した。また、作成した機械学習モデルを用いて検証用試料の応力-歪み曲線を予測し、引張試験で得られた実験値との比較を通じて、機械学習モデルの妥当性を定量的に検証した。

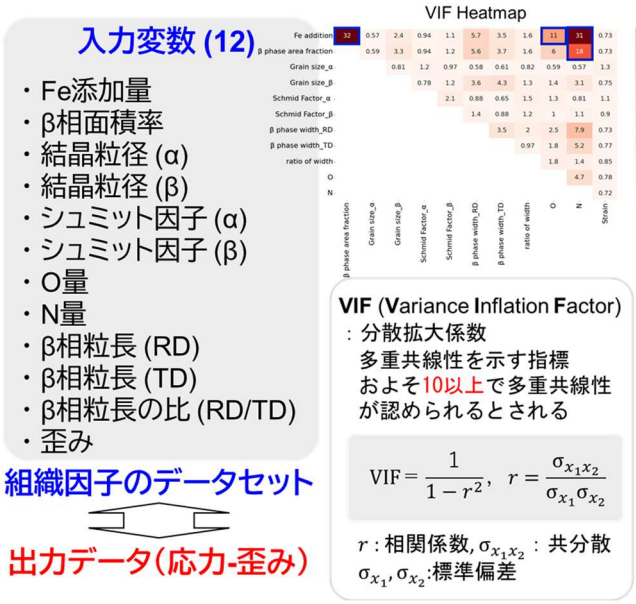


図2-12. 機械学習で扱う入力変数の選択例

機械学習用試料の一つであるTi-4%Fe焼結圧延材のSEM組織観察結果と引張試験結果を図2-13に示す。

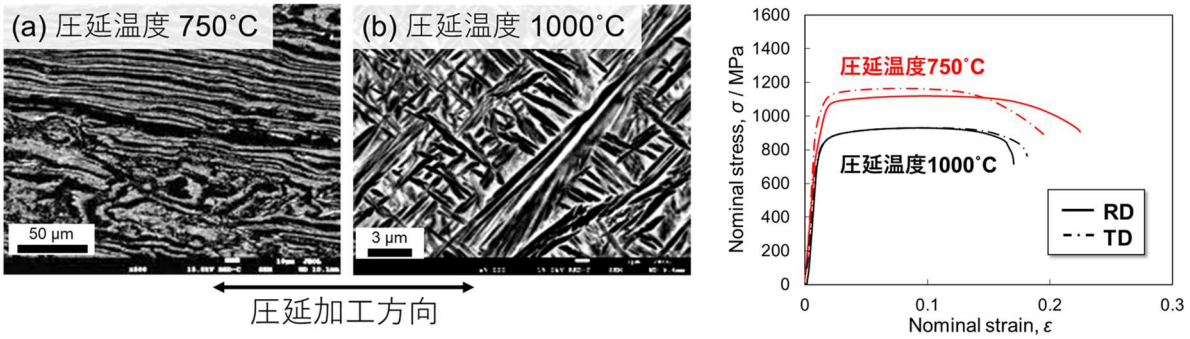


図2-13. 機械学習にて使用するTi-4%Fe焼結圧延材の結晶組織観察結果と引張強度特性

(a)750℃圧延材では、β相が圧延加工方向に沿って帯状に配列している様子が観察できるが、(b)1000℃圧延材では、様々な長さを有する針状α相の間にβ相が存在しており、先の図2-11の結果と同様に、同一組成ながらも両者は全く異なる組織構造を呈した。また、引張強度特性も両者に大きな差が見られ、圧延材における強度異方性（圧延方向に平行と垂直な方向での引張特性）においても両者で差異が確認できることからβ相の分布状態の影響を考慮したモデルが必要といえる。

次に、Lasso回帰により各入力変数の影響度を探索した結果、β相面積率やβ相中の鉄濃度、RD/TD比は影響度が高く、β相のシュミット因子や形状は影響度が低い値を示すことを確認した。そこで、全ての入力変数（n=12）を選択した場合をNo.1、上記の結果を元に入力変数としてβ相面積率、β相中の鉄濃度、結晶粒径、RD/TD比、歪みの5個を選択した結果をNo.2とした。図2-14に示すようにNo.1の決定係数R^2値は、学習用データで0.98、検証用データで0.89となり、両者の差が大きいことから過剰な入力変数による過学習が発生したと考えられる。一方、No.2（入力変数n=5）の決定係数R^2値について、学習用データで0.97、検証用データで0.95とほぼ等しい結果が得られた。以上の結果よりNo.1のように変数が

過剰に多い場合には、過学習を誘発して予測精度が低下することから、変数選択は過学習の抑制ならびに予測精度の向上に対して有効といえる。次に、No.1とNo.2で選択した入力変数を用いた応力-歪み曲線の予測結果について、引張試験結果（実験値）と併せて図2-15に示す。上述の通り、過学習を伴うNo.1（n=12）の予測値では、実験値との顕著な乖離が見られるが、No.2（n=5）は実験値との良い一致を示しており、機械学習による予測モデルの妥当性を確認した。

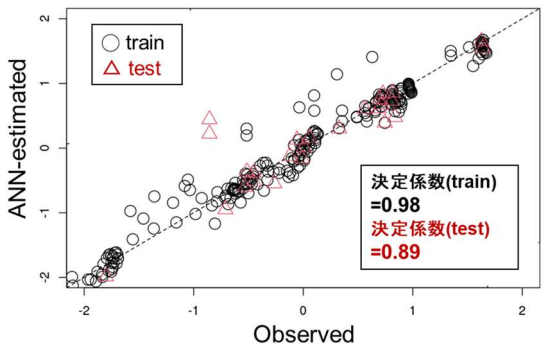


図2-14. 条件No.1(n=12)で算出した際の学習用データと検証用データに関する決定係数比較

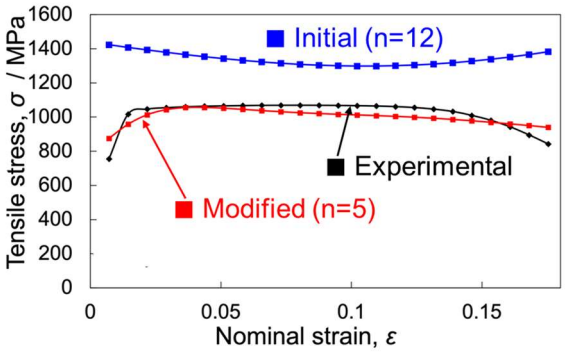


図2-15. 条件No.1(n=12)とNo.2(n=12)で導出した応力―歪み曲線と引張試験結果との対比

さらに、本モデルを用いてFe含有量が変化した際の試料（例. Fe量が2%と6%の２条件）を対象に、入力変数n=5を選定し、同様の手順に沿ってそれぞれの試料の組織解析データ（図2-16）を用いて応力―歪み線図を予測し、引張試験での実測値を対比した結果を図2-17に示す。いずれの試料においても検証用データに関する決定係数R^2値は0.96-0.98となり、過学習を抑制しており、予測曲線は実験値と大変良い一致を有していることがわかる。このようにFe含有量が変化した場合であっても、各試料の組成（Fe含有量）と組織解析データを準備すれば、高い精度で引張強度と延性挙動が予測でき、本成果はFe含有スポンジTi廃材から高強度Ti-Fe合金の組成決定を行う際、極めて有用な合金設計ツールになると結論付けられる。

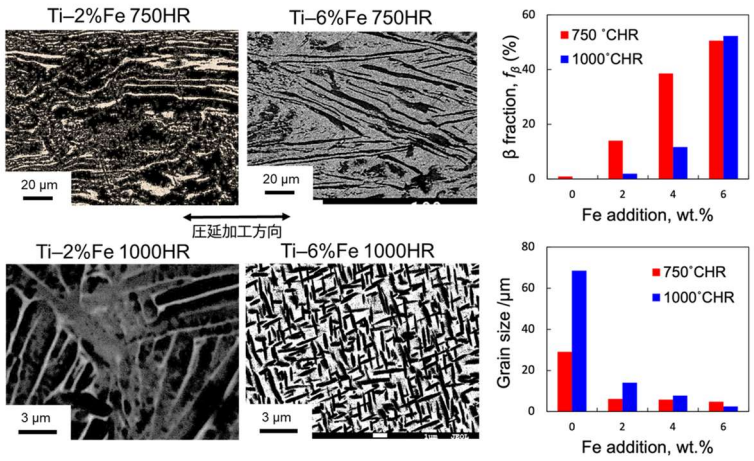


図2-16. Ti-2%/6%Fe系圧延材の結晶組織と組織解析データ

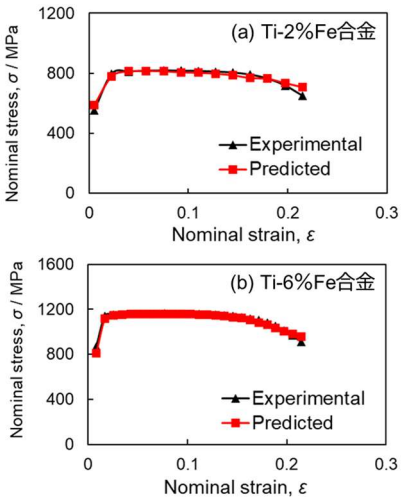


図2-17. Ti-2%/6%Fe合金の応力―歪み曲線の予測結果と実験値の対比例

５．　サブテーマ２研究目標の達成状況

サブテーマ２では、スポンジチタン廃材中の不可避的な不純物成分（鉄と酸素）の有効活用によるチタン合金の力学特性向上とそのスケールアップ化素材での目標特性達成による汎用チタン合金に対する優位性の検証を目的に、鉄と酸素の強化機構とそれぞれによる強化量解析、ならびに機械学習による引張強度特性の予測モデルの確立を行った。その結果、実験室レベルでの小型素材のみならず、量産設備で作製した大型焼結圧延材においても目標とする引張強度特性（引張強さ≧1100MPa、伸び≧15%）を満足することを実証し、加えて量産化に向けた組成と加工条件に関する適正なプロセスウィンドウズを設定した。よって、サブテーマ２に関する研究目標は達成したといえる。

Ⅱ－３　サブテーマ３「残留水素を利用した粉末モールド充填焼結法の開発と大型焼結体の廉価製造技術の確立」

［サブテーマ３要旨］

サブテーマ３では、粉砕したチタン粉末に含まれる水素成分を利用した高速焼結法であるモールド粉末充填焼結法の開発と大型チタン焼結体の試作評価を通じたコスト削減効果の検証を行った。

１．　サブテーマ３研究開発目的

サブテーマ３では、廃材を粉砕したチタン粉末に含まれる水素成分を利用した高速焼結法を確立すべく、高速焼結に必要な水素量の検証を行う。またモールド粉末充填焼結に使用するモールド材質の選定や焼結条件などの適正化を行い目標とする10～15kgのモールド焼結体の製法を確立する事を目的とする。

２．　サブテーマ３研究目標

サブテーマ３	「残留水素を利用した粉末モールド充填焼結法の開発と大型焼結体の廉価製造技術の確立」
サブテーマ３実施機関	国立大学法人大阪大学・武生特殊鋼材株式会社
サブテーマ３目標	サブテーマ２で開発する高強度・高延性チタン合金の中間素材である焼結体のスケールアップ化技術を開発し、量産化に向けた製造条件を確立する。対象製品の一つである包丁用素材として約10-15kgの焼結体が必要であり、実験室レベルの試作サンプル素材（100～300g/個）に対して300～1,500倍のスケールアップ化を図る。また試作したチタン焼結体は、最終工程にて熱間圧延加工を施すが、その際に素材内の亀裂発生を抑えると同時に、最終圧延材での目標強度を達成するため、焼結体の相対密度：90%以上が必要となる。加えて、チタン素材の高延性を維持する観点から水素含有量：0.03 wt.%以下に低減する必要がある。

３．　サブテーマ３研究開発内容

サブテーマ３では、サブテーマ１で作製した水素含有Ti粉砕粉末を小型矩形状モールド型（粉末重量:100～300g）内に充填した状態で不活性ガス雰囲気にて加熱保持する際、水素の高速拡散現象を利用して粉末間の固相焼結を促す。そこで、得られた焼結体の相対密度が目標90%以上を達成するための焼結温度・時間の適正化を行った。但し、焼結促進による不均一な緻密化が生じ、焼結体にて顕著な寸法収縮が生じる可能性がある。そこで、高い寸法精度を得るため、必要に応じて廉価な純Ti粉末を配合し、焼結体の寸法収縮量の調整も併せて検討した。上記の結果を活用した大型焼結体（重量：10kg/個）の試作に向けて、量産用モールドの試作を行った。なお、モールドは消耗品ゆえ、量産時のコスト削減を念頭に材質を検討（廉価ステンレス鋼、高耐久性アルミナ）した。大型焼結体試作用モールドを使用した焼結条件の適正化を行う。その際、焼結体中の水素残留量が目標0.03%以下となる条件を設定した。モールド内での粉末充填密度のばらつきは、焼結時の収縮率変動・寸法変化を招く。そこで、粉末充填時にモールドに短時間の振動を付与して均一・高密度充填を行い、焼結体の寸法精度向上効果を検証した。

４．　サブテーマ３結果及び考察

・小型矩形状モールドを用いた粉末充填法の基礎実験

〇水素ガス発生による焼結体内部の亀裂抑制に向けた昇温条件の適正化

〇焼結体の熱間圧延加工と力学特性評価および水素含有量の相関性に関する定量解析

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）を図3-1に示す矩形状小型モールド（長さ70㎜×幅50㎜×深さ30㎜）に充填し、同図に示す昇温パターンを用いて真空雰囲気中で脱水素・固相焼結処理を施した。なお、TiH_2相の２段階熱分解挙動を踏まえ、第１次加熱（400-500℃）ではTiH_2の熱分解を、続く第２次加熱（500-700℃）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、TiH_2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H_2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、第１次加熱段階からの昇温速度を(a)50℃/分と(b)20℃/分の２条件とし、脱水素・焼結実験を行った結果、同図に焼結体の外観写真と切断後の内部状態を示す。(a)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ており、第１次加熱過程において発生したH_2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℃/分に設定した結果、上記の内部亀裂や欠陥、割れなどは観察・確認されず、健全なTi焼結体が得られた。

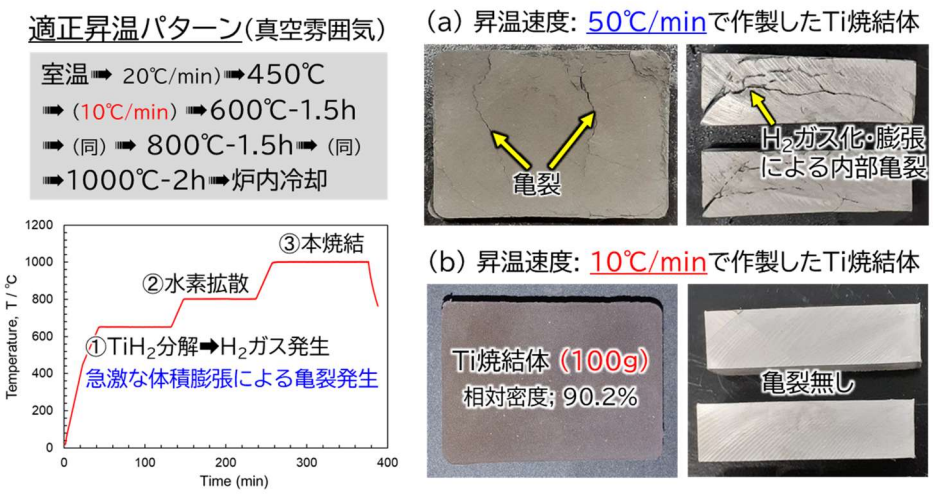


図3-1. 使用した昇温パターンと昇温速度の違いによる焼結体の表面および内部における亀裂・割れの発生状況

次に、上記の焼結体について熱間圧延加工性を評価すると共に、作製した圧延Ti材の引張強度特性を評価することでモールド粉末充填焼結法により作製する焼結体の圧延用素材への適用性に関する事前検証を行った。先ず、焼結体内の空孔分布状態とO/N/H含有量の分析結果を図3-2に示す。相対密度は90。3%であり目標値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（H≦0.03%）を十分に満たしている。この矩形状焼結体を武生特殊鋼材㈱にて熱間圧延加工を施し、厚み約2mmの板状素材を試作した。そこから板状引張試験片4本を採取し、引張試験を実施した結果を同図に示す。比較としてJIS-4種純Ti材の特性を示す。引張強さ、耐力値はともにJIS-4種の特性を大幅に凌駕しておりバラツキも小さく、また破断伸び値は約30%と十分な延性を示した。

以上の結果よりモールド粉末充填焼結法により作製するTi焼結体に対して熱間圧延加工を施すことで良好な力学特性を有するTi素材が得られることを確認した。

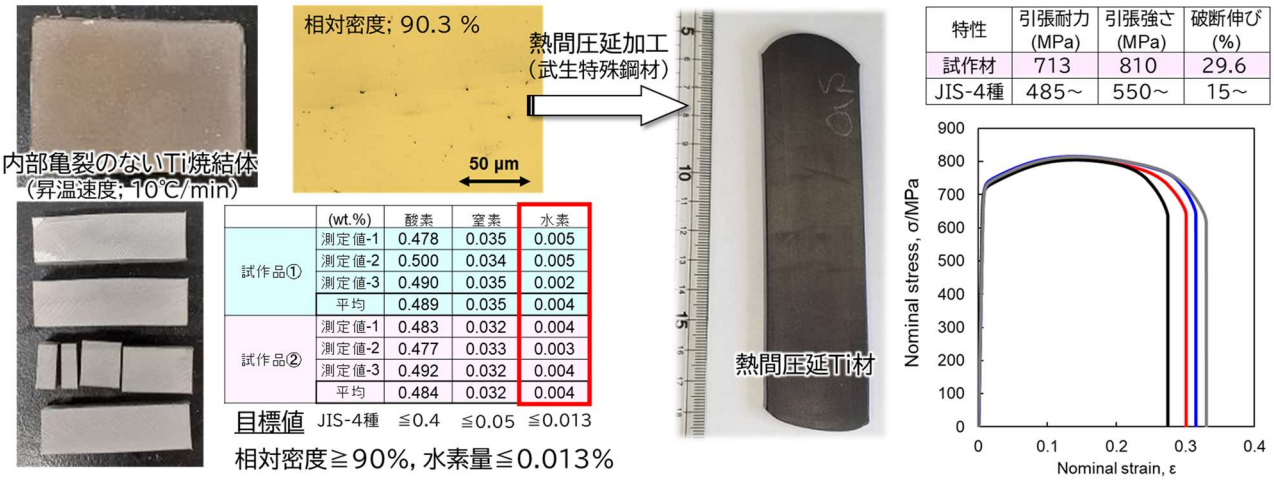


図3-2. モールド粉末充填焼結体の空孔分布状態とO/N/H分析結果および熱間圧延Ti材の外観写真と引張試験結果（JIS-4種純Ti材の特性比較）

○プロトタイプモールドでの基礎検証

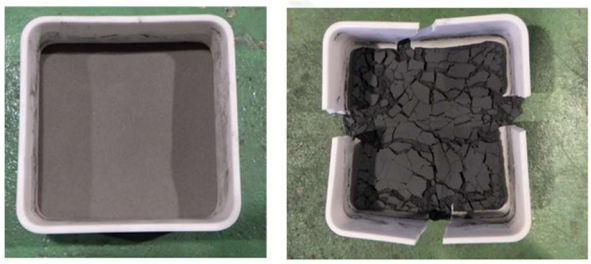
武生特殊鋼材㈱では大阪大学の基礎研究成果を踏まえ、原料粉末中の水素成分を利用したモールド粉末充填焼結法のスケールアップ化技術開発に取り組む。先行試験においてTi原料粉末の水素量に起因し

た焼結割れが示唆されたことから異なる水素含有量を有する４水準のTi原料粉末を準備し、プロトタイプ型（入手し易く高温で利用できる市販のアルミナ製るつぼ）に充填し脱水素・真空焼結処理を行った。その結果、図3-3に見るように出発原料に水素成分を含まない水準①はモールドの破損はなく、正常な焼結体が得られたが、焼結体の相対密度は82%となり目標値（90%以上）に対して未達であった。一方、水素を含むTi粉末を用いた場合、いずれもモールドが破損して良好な焼結体が得られず、また水素量の増加に伴って焼結体に発生する割れや亀裂が著しい。モールドの破損原因として、水素を含むTi粉末では脱水素・真空加熱過程において試料の過剰な体積膨張・収縮が生じ、その結果、熱膨張率が小さいアルミナ製モールドが破損したと考える。

焼結前（粉末充填）　焼結後（上面）　焼結後（底面）

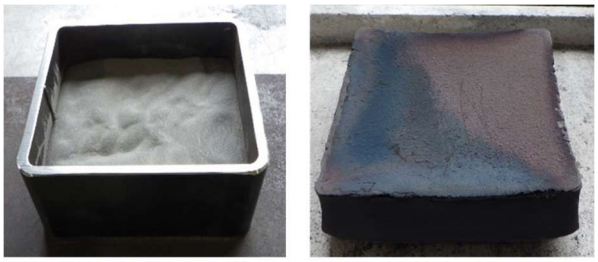
図3-3. アルミナ製のプロトモールドを使用した脱水素・焼結処理前後の外観写真

そこで、上記の熱処理過程での急激な加熱を抑えることで焼結体の異常膨張・収縮を緩やかにし、焼結体の割れを防ぐべく、加熱昇温条件を緩昇温とした試験を実施したが、図3-4に示すようにモールド破損の改善に至らなかった。これらの結果から使用するモールドは1000℃付近でも変形せず、またTiに近い熱膨張率を有する金属製モールドの利用が望ましいと考えた。具体的には、図3-5にステンレス鋼製小型モールドを使用した結果の一例を示す。これまでと同じ条件下で脱水素・真空焼結処理を実施したところ、亀裂や破損のない正常な焼結体（0.5kg）が得られた。



焼結前（粉末充填）　焼結後（上面）

図3-4. 緩昇温焼結処理後の外観写真



焼結前（粉末充填）　焼結後（上面）

図3-5. ステンレス鋼製モールド使用時の外観写真

○焼結体の相対密度に及ぼす水素化Ti粉末特性（水素量と粒子径）および焼結雰囲気の影響解析

適正化した焼結条件を適用し、異なる水素量を有する４水準のチタン原料粉末を用いて小型モールドでの粉末充填焼結（真空雰囲気）を実施した。その結果を図3-6に示す。焼結処理後の外観写真と焼結体の相対密度を比較すると、水素含有量1.02～1.75 wt.%の範囲にて目標の相対密度90%以上を満足する良好な試料が得られた。また水素量を測定した結果、0.005 wt.%となり目標値H≦0.03 wt.%を満たすことを確認した。

また、従来の脱水素・真空焼結処理の条件を基に、脱水素・焼結工程をアルゴン（Ar）雰囲気において実施したところ、亀裂や割れの無い健全な焼結体が得られた。真空およびAr雰囲気での焼結処理後の外観を図3-7に示す。両者に顕著な差異は見られず、同品位のTi焼結体が得られた。また、成分分析の結果においても目標とする残留水素量以内に低減できていることを確認した。

測定データー覧　※密度測定位置…焼結体中心部

混合粉末水素量	0.01wt%	1.02wt%	1.75wt%	3.50wt%
焼結後外観				
焼結後寸法/重量	約24×80×80 / 510.4g	約25×73×73 / 498.2g	約22×73×73 / 487g	寸法測定不可 / 461.3g
焼結後密度	86.9%	95.8%	96.2%	—
焼結後O/N/H量	O: 0.274% N: 0.033% H: 0.006%	O: 0.254% N: 0.016% H: 0.005%	O: 0.240% N: 0.012% H: 0.006%	割れのため 分析試料採取不可

図3-6. スケールアップ(0.5kg)を行った際の原料粉末中の水素量が及ぼす焼結品位への影響

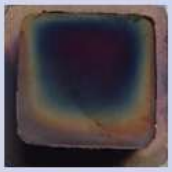
	真空雰囲気	Ar雰囲気
焼結体外観		
焼結体相対密度	94.6%	92.0%
焼結体組成 mass%	O; 0.503 N; 0.027 H; 0.005	O; 0.560 N; 0.047 H; 0.023

図3-7. 脱水素・真空焼結処理および脱水素・Ar雰囲気焼結処理を施した第１次スケールアップチタン焼結体の外観と相対密度、O/N/H分析値結果

○モールド焼結体のスケールアップ試作と特性評価

焼結体のスケールアップ化技術開発を目的に、適正な水素量の範囲内で4kgの焼結体を作製し亀裂の無い良好な焼結体が得られた。このように焼結体の大型化が図れたことから更なるスケールアップとして8kg、10kg体のサイズアップ試験を実施した。しかしながら8kg体と10kg体のスケールアップ焼結体においては焼結体上層部にクラックが生じた（図3-8）。本スケールアップに伴う焼結体上層部割れ発生に関して、モールドが大型化したことによる原料粉末の充填密度低下が要因であると考えた。そこで、充填密度を向上させる対策として原料粉末をモールドに充填する際に、バイブレーターでモールドを振動させながら原料を充填した。その結果、モールドに対して振動を付与することで粉末充填時の相対密度が従来の38%から45.6%へ改善され、焼結工程中の焼結体上層割れの発生を抑制出来た。またその後の熱間圧延中による割れも改善が出来た（図3-9）。

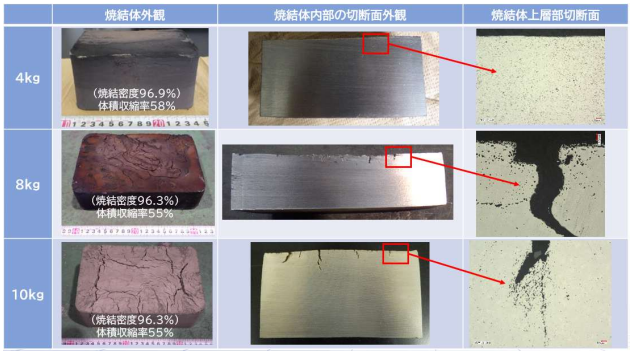


図3-8. スケールアップに伴う内部き裂発生状況

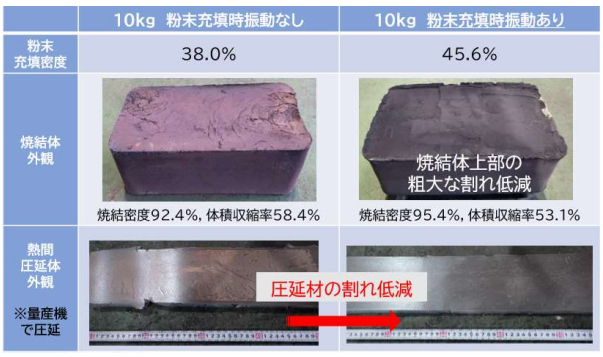


図3-9. モールドへの振動付与による粉末充填性の向上と焼結体および圧延材でのき裂抑制効果

以上の試作を繰り返すことにより、目標値である重量10kgの焼結体の製作に成功した。なお、大阪大学で作製した実験室レベルの小型試料(0.1kg)からスケールアップした大型素材において、上記の通り、割れやき裂の発生はなく、健全で良質な焼結体および圧延材の製作に成功し、その引張特性や残留水素量などは全て目標値を満足することを確認した。

５．　サブテーマ３研究目標の達成状況

サブテーマ３では、大阪大学からの技術移転を受け、モールド条件の基礎検証、原料粉末特性がモールド焼結密度へ及ぼす影響の確認を行い、Ti-O系原料粉末を使用した焼結体において、実験室レベル0.1kgからスケールアップした10kgの焼結体を製作し、着実なスケールアップを実現した。また目標値となる焼結体の相対密度：90%以上、水素含有量：0.03 wt.%以下の10kg体のモールド焼結体の作製に成功した。目標値を達成して以降では10kgの焼結体の歩留まり改善に努め、より健全なモールド焼結体の製造条件の確立を行った。また当モールド焼結製造方法は真空雰囲気のみならず、Ar雰囲気状況でも製造が可能なことを実証した。コスト計算においては、既存の64チタン合金板材と比較して十分に有意なコスト低減を達成した。よって、サブテーマ３に関する研究目標は達成したといえる。

Ⅱ－４　サブテーマ４「量産圧延加工機を用いた高強度チタン合金製プロトタイプ板材の試作開発」

［サブテーマ４要旨］

サブテーマ４では、サブテーマ１～３の研究開発成果を融合した上で、既設の量産圧延加工設備を用いて高強度チタン合金製板状素材のプロトタイプ試作を行い、量産工程における課題抽出とその解決方法を検討・確立する。

１．　サブテーマ４研究開発目的

サブテーマ４では、サブテーマ３で得られるモールド焼結体の模擬体を作製し、大型焼結体の量産化に向けた生産プロセスを確立する。また当製法を応用したプロトタイプチタン素材を用いて刃物を作製し、現行のチタン刃物性能の1.5倍以上の耐久性を示す刃物素材の開発を行う。

２．　サブテーマ４研究目標

サブテーマ４	「量産圧延加工機を用いた高強度チタン合金製プロトタイプ板材の試作開発」
サブテーマ４実施機関	国立大学法人大阪大学
サブテーマ４目標	サブテーマ１～３の研究開発成果を融合した上で、既設の量産圧延加工設備を用いて高強度チタン合金製板状素材のプロトタイプ試作を行い、量産工程における課題抽出とその解決方法を検討・確立する。具体的には、サブテーマ３で確立する焼結体のスケールアップ化製造技術（重量ベース～15kg/個）を基本に、板状素材寸法として幅150mm以上、長さ1000mm以上、厚み10mm以上の大型化に挑戦する。加えて、板状チタン素材から性能評価用包丁を試作し、現地ユーザの要求性能を満足することを実証する。板状素材の力学特性に関する具体的なアウトカム目標値として、引張強さ：1100MPa以上、伸び：15%以上、同時に切れ味試験での耐久回数：現行素材比で1.5倍以上が要求されており、これらの性能達成を目指す。

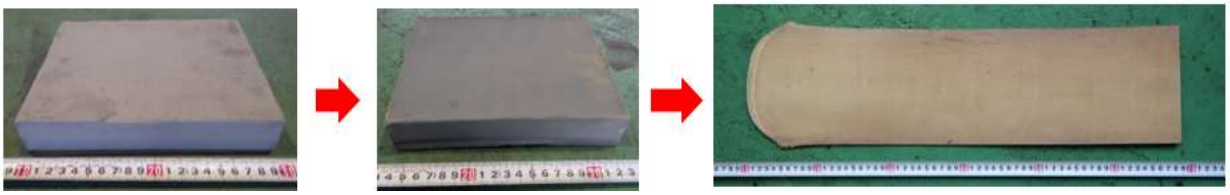
３．　サブテーマ４研究開発内容

サブテーマ４では、不純物成分を含むTi-Fe-O系焼結合金を熱間圧延する際、圧延温度により引張特性が変化することが予想される。そこで、サブテーマ２の組成開発結果および武生特殊鋼材株式会社での先行研究成果である大型焼結生産技術を活用し、市販チタン粉末にFe/O各成分を個別に添加した模擬焼結材を作製した。これらの焼結体の圧延温度を操作して焼結圧延材の引張強度特性を調査し、量産設備における生産条件の適正化を図り、目標性能を満足することを実証した。

４．　サブテーマ４結果及び考察

〇理論計算結果に基づく模擬Ti-Fe-O系焼結体の試作と圧延加工条件の最適化

サブテーマ２の理論計算より算出した鉄と酸素の含有量を基に、再生チタン素材の力学特性に関する最終目標値（引張強さ≧1100MPa、伸び≧15%）を実現するFe/O含有チタン模擬焼結体（2～4kg）を作製し、熱間圧延条件が及ぼす力学特性への影響を調査した。ここでは、純Ti粉末にFe粒子とTiO_2粒子（酸素供給源）を準備し、２種類の合金組成（組成①：Ti-0.4%Fe-0.44%O、組成②：Ti-3.0%Fe-0.42%O）となるように上記の３種類の粉末原料を秤量・配合した。各混合粉末について、図4-1に示すように冷間静水圧成形および真空焼結を施して矩形状焼結材を作製し、各焼結体について熱間圧延加工を実施した。作製した２種類の圧延Ti材から引張試験片を採取して力学特性を測定した。その結果、表4-1に示すように純Ti材の特性（引張強さ480 MPa、破断伸び値30%）と比較すると、鉄と酸素の固溶強化によって顕著な強度増加が確認された。但し、目標値を達成しておらず、次項にて合金組成の適正化を行った。



冷間静水圧(CIP)成形体　　焼結体　　圧延板材

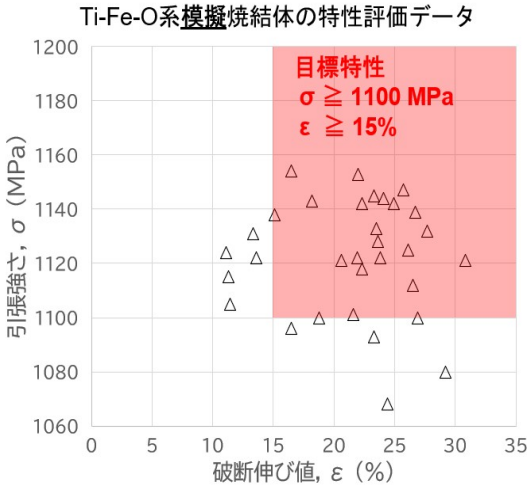
図4-1. Ti-Fe-O系模擬焼結圧延材の試作工程

表4-1. 焼結圧延材の成分分析値と引張強度特性

	酸素 (wt.%)	窒素 (wt.%)	水素 (wt.%)	鉄 (wt.%)	最大引張強さ	伸び
組成①	0.44	0.017	0.012	0.4	880 MPa	27.7 %
組成②	0.42	0.033	0.010	3.0	1023 MPa	28.9 %

○模擬Ti-Fe-O系大型焼結圧延材の試作と力学特性に関する目標値達成の検証

サブテーマ２で導き出された鉄及び酸素の含有量を参考にそれぞれの添加量を微調整し、粉末混合調整や熱間温度、圧延加工プロセスの調整試験を行った。この基礎試験結果に基づき、一貫した製造プロセス条件を加味した上で目標値を達成し得る成分条件にて模擬焼結体（10kg）を作製し、最適化した加工条件で圧延体素材を試作した。得られた試作体の成分のバラつきによる引張強度特性を評価し、プロセスウィンドウズの適正範囲の設定を検討した結果を（図4-2）に示す。成分設計や圧延加工条件の最適化を行うことで目標特性を達成した。また10kg体の焼結材から熱間圧延加工を行い、板状素材の目標寸法（幅150mm以上、長さ1000mm以上、厚み10mm以上）を満たす大型化板材を実現した。



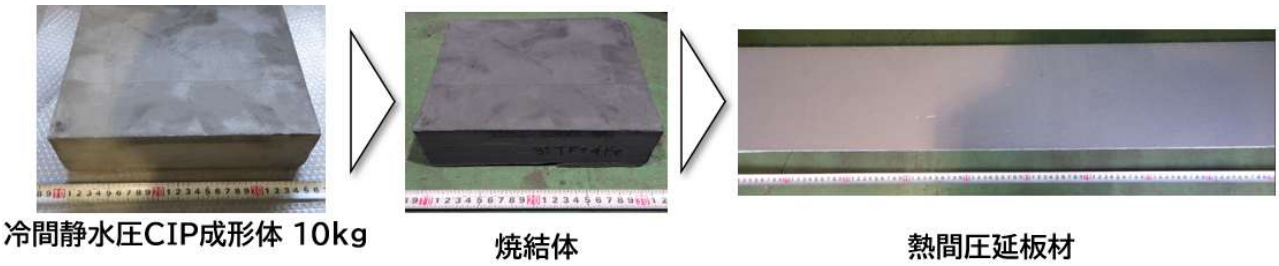


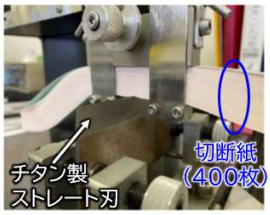
図4-2. Ti-Fe-O系大型焼結圧延材（重量10kg）の引張強度特性の目標値と適正プロセスウィンドウズ

○大型模擬焼結・圧延材の刃物素材としての各種要求性能評価

これまでの試作で得られたTi-O系焼結圧延材のスケールアップ化技術を用いてチタン刃物焼結材を試作し、その素材からチタン製ストレート刃を製作して切れ味と耐久性に関する切断性能評価を実施した。本多式切れ味試験機を用いて400枚重ねた紙束を切断し、切断後の切断枚数を切れ味評価とした。

また耐久性に関しては、同切断を100回操作した上で、100回目の切断枚数を耐久性評価指標とした。比較材として現行市場で市販されている他社製のチタン刃物との比較を行った（図4-3）。当該試験の目標値としては現行チタン刃物の耐久性評価の結果43枚の1.5倍となる65枚以上を目標値とした。

また、同一素材を用いて切断性能評価の結果、Ti-O系の刃物素材において開発目標値である耐久性評価65枚以上の性能を達成した。この素材を用いて実際のナイフ（図4-4）を試作し、ナイフメーカー（ユーザ）でのフィールドテストを実施したところ、耐久性に対して高い評価が得られた。また、切れ味の向上を目指すべく、チタン刃物素材の硬度を更に向上することで切れ味の改善を行った。



本多式切れ味試験装置

	切れ味評価(枚)	耐久性評価(枚) (目標≧65枚)
現行チタン刃物	61	43
開発組成	130	81

図4-3. 切断性能評価試験方法（外観）および開発材と現行材の切断性能評価試験結果の比較

図4-4. 本開発Ti-Fe-O系焼結圧延材を用いて試作したアウトドアナイフ外観（フィールドテスト用）

５．　サブテーマ４研究目標の達成状況

当初の実施計画に沿って目標値を満足する配合組成の目途付けと熱間圧延加工条件の適正化を完了した。また目標値を満たす配合組成を有する模擬Ti-Fe-O系大型焼結体10kgを製作し、着実な焼結体のスケールアップ化技術開発を行った。さらに試作した焼結体を圧延し、板状素材寸法として幅150mm以上、長さ1000mm以上、厚み10mm以上の大型板圧延材を実現した。また当板素材の目標値である引張強さ：1100MPa以上、伸び：15%以上の達成を確認し、安定的な特性値が得られるプロセスウィンドウズの確認を行った。また最終目標値であるチタン刃物素材作成し、現行チタン刃物素材と比較して2倍以上の切れ味評価結果及び1.5倍以上の耐久性評価結果を示す高性能チタン刃物素材の開発を実現した。

Ⅲ．研究成果の発表状況の詳細
※この項目の成果番号は通し番号です。

（１） 成果の件数

成果の種別	件数
査読付き論文：	0
査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）：	0
その他誌上発表（査読なし）：	0
口頭発表（国際学会等・査読付き）：	1
口頭発表（学会等・査読なし）：	4
知的財産権：	0
「国民との科学・技術対話」の実施：	2
マスコミ等への公表・報道等：	2
研究成果による受賞：	0
その他の成果発表：	0

（２） 誌上発表

＜査読付き論文＞

成果番号	【サブテーマ１】の査読付き論文
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ２】の査読付き論文
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ３】の査読付き論文
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ４】の査読付き論文
	特に記載すべき事項はない。

＜査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）＞

成果番号	【サブテーマ１】の査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ２】の査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ３】の査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ４】の査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）
	特に記載すべき事項はない。

＜その他誌上発表（査読なし）＞

成果番号	【サブテーマ１】のその他誌上発表（査読なし）
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ２】のその他誌上発表（査読なし）
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ３】のその他誌上発表（査読なし）
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ４】のその他誌上発表（査読なし）
	特に記載すべき事項はない。

（３）　口頭発表

＜口頭発表（国際学会等・査読付き）＞

成果番号	【サブテーマ２】の口頭発表（国際学会等・査読付き）
1	K. Kondoh, IConBET2023 (2023), Powder Based Titanium Alloys Strengthened by Ubiquitous Elements

＜口頭発表（学会等・査読なし）＞

成果番号	【サブテーマ１】の口頭発表（学会等・査読なし）
2	近藤勝義、刈屋翔太、梅田純子、第128回 粉体粉末冶金協会講演秋季大会（2021）・粉末冶金法を基調とした工程内チタン廃材の高度再資源化技術と応用（招待講演）
3	近藤勝義、A. Issariyapat、刈屋翔太、坪川翼、堀本里加子、池田穂香、梅田純子、粉体粉末冶金協会2023年度秋季大会（2023）、B級スポンジ廃材からのTi粉末の再生プロセス

成果番号	【サブテーマ２】の口頭発表（学会等・査読なし）
4	谷川泰亮、刈屋翔太、梅田純子、近藤勝義、坪川翼、堀本里加子、池田穂香、日本金属学会2023年秋期講演大会（2023）、Near-α型Ti合金の熱処理によるネットワーク組織形成と力学特性向上

成果番号	【サブテーマ３】の口頭発表（学会等・査読なし）
5	近藤勝義、A. Issariyapat、刈屋翔太、坪川翼、堀本里加子、池田穂香、梅田純子、粉体粉末冶金協会2023年度秋季大会（2023）、水素化チタン化合物を含むTi粉末焼結体の特性評価

（４）　知的財産権

成果番号	発明者	出願者	名称	出願以降の番号	出願年月日
	特に記載すべき事項はない				

（５）　「国民との科学・技術対話」の実施

成果番号	実施年度	【サブテーマ１】の実施状況
6	2023	接合科学カフェ 第18回「こんなこともやっている！？ ～まさかこれが原料に？地球に優しい新素材～」（2024年1月17日、参加者約20名、なにわ橋駅地下 1 階コンコース）にて講演

成果番号	実施年度	【サブテーマ２】の実施状況
7	2023	サーキュラーエコノミーEXPOミニセミナー（2024年2月29日）「工程内廃材使用による廉価高強度チタン合金開発と応用」（2024年2月29日、参加者約30名、東京ビッグサイト）

（６） マスメディア等への公表・報道等

成果番号	【サブテーマ２】のメディア報道等
8	日刊工業新聞（2024年3月20日、全国版、10頁、「スポンジチタン廃材の再生技術の開発」）
9	ニュースイッチ（2024年3月22日、WEB版、「スポンジチタン廃材の再生技術の開発」）

（７） 研究成果による受賞

成果番号	【サブテーマ１】の研究成果による受賞
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ２】の研究成果による受賞
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ３】の研究成果による受賞
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ４】の研究成果による受賞
	特に記載すべき事項はない。

（８） その他の成果発表

成果番号	【サブテーマ１】のその他の成果発表
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ２】のその他の成果発表
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ３】のその他の成果発表
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ４】のその他の成果発表
	特に記載すべき事項はない。

Abstract

[Research Title]

Development and Application of Cost-effective High strength Titanium Alloys Using In-process Wastes

Project Period (FY) :	2021-2023
Principal Investigator :	Kondoh Katsuyoshi
(PI ORCID) :	ORCID0000-0003-3520-3599
Principal Institution :	Joining and Welding Research Institute, Osaka University Ibaraki City, Osaka, JAPAN Tel: +81668794369 Fax: +81668794369 E-mail: kondoh.katsuyoshi.jwri@osaka-u.ac.jp
Cooperated by :	TAKEFU SPECIAL STEEL CO., LTD.
Keywords :	Off-grade sponge titanium wastes, Unavoidable impurities, Milling process, Hot rolling process, Solid solution strengthening

[Abstract]

In this project, a new recycling process was developed to convert off-grade titanium sponge waste with excess iron and oxygen impurities into cost-effective titanium alloys with high strength and ductility. These wastes have never previously been used as raw materials in the production of Ti alloys because high Fe and O content significantly decreases the ductility of conventionally cast materials. This limitation is overcome by the employment of a novel powder metallurgy (PM) approach. In this process, the in-situ formation of brittle TiH_2 compounds was promoted to improve the milling ability of bulk wastes into fine powders for re-consolidation by PM. The hydrogen atoms from these TiH_2 compounds were also found to be beneficial for accelerating the sintering of the milled powders due to their high diffusivity in Ti crystals. Additionally, a quantitative analysis on the strengthening of Ti alloys by Fe and O solutes was performed using theoretical models and the rule of mixtures. This analysis produced highly accurate predictions for the tensile yield stresses of the PM Ti-Fe-O ternary alloys. Furthermore, a machine learning approach was also applied to estimate the stress-strain curves of alloys with different Fe content and microstructures. In combination, the results of these analyses proved very useful in the alloy design of Ti-Fe-O materials prepared from off-grade Ti sponge waste of varying Fe and O contents. Upscaled Ti-Fe-O alloys prepared by rolling showed a good balance between high strength and satisfactory elongation, superior to existing Ti alloys which rely on rare and expensive elements. The recycled materials were subsequently used to produce knives for the outdoor activities market. In evaluations conducted with the customers, knives produced from the recycled Ti alloys were found to exhibit excellent cutting performance and superior durability to existing Ti materials. In conclusion, off-grade Ti sponge wastes containing Fe and O impurities were successfully recycled into low-cost and high-performance Ti-alloys by utilizing a powder metallurgy process. This newly established presents an effective means in reducing energy consumption and CO_2 emissions by the recovery of these waste products for use in high-value applications.

[References]

This research was funded by the Environment Research and Technology Development Fund (ERTDF).

別引糸氏

【参考資料】終了研究成果報告書　公募審査・中間評価結果への対応

指摘等	対応状況・非対応理由等
採択時コメント「環境政策の要素が弱いので、チタンを主題としたグリーン生産、持続可能な生産の戦略の検討を、資源節約、脱炭素等の評価を行うことをサブシステムとして加え、環境政策上の貢献を明確にすることを行うこと」	資源節約や脱炭素等の評価の観点からスポンジチタン廃材の位置付けを調査・検討し、「行政等に貢献することが見込まれる成果（p.14-15）」に記載の①我が国の特定重要物資候補であるスポンジチタンの効率的な資源再生、②多量のエネルギー消費を伴うスポンジチタンの廃材再資源化によるCO_2ガス排出量の削減について取り上げて、今回の廃材の再資源化技術の効果を検証した。
採択時コメント「廃棄物の処理や資源循環の見地、つまり環境政策上の位置づけが整理されると、本研究費の趣旨からしてさらに説得力が増したと思われる」	上記の２点の内容と同様に対応・検証した。
採択時コメント「以前の成果は、環境研究総合推進費によることをもっと宣伝して欲しい」	「国民との科学・技術対話」に関する２件の講演会において、以前の研究成果を紹介する際に当該事業推進費によることも併せて紹介した。
中間評価コメント「特許出願を済まされたとのことなので、今後の学術成果公表を期待する」	量産化試作に関するサブテーマ４の内容を除き、全てのサブテーマでの成果について、国際会議・国内学会で発表し、それぞれに対する意見などをフィードバックして学術論文として執筆している。
中間評価コメント「資源確保の観点からの政策上の意義は示されているが、環境政策上の貢献が明示されていない。ここを明確にして頂きたい」	最上段の内容に記載の通り、資源循環に係る政策上の意義を明確にすると共に、本研究成果の活用による効果について調査・検討した。