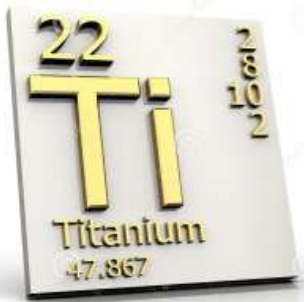


課題番号: 3G-2102 体系的番号: JPMEERF20213G02



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

課題代表者 : 近藤 勝義

課題代表機関: 国立大学法人大阪大学 接合科学研究所

研究実施期間: 令和3年度～令和5年度

研究体制 : サブリーダー 坪川 翼(武生特殊鋼材株式会社)
梅田純子(大阪大学 接合科学研究所)

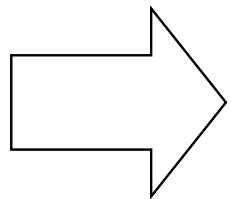
発表内容(目次)

1. はじめに(研究背景等)
2. 研究開発目的
3. 研究目標及び研究計画
4. 研究開発内容, 結果及び考察
5. 研究の進捗状況と環境政策等への貢献
6. 研究成果の発表状況

【はじめに(研究背景等)】

チタン合金の特徴, 用途と課題

- 高比強度・高比剛性
- 優れた耐腐食性
- 生体親和性・適合性

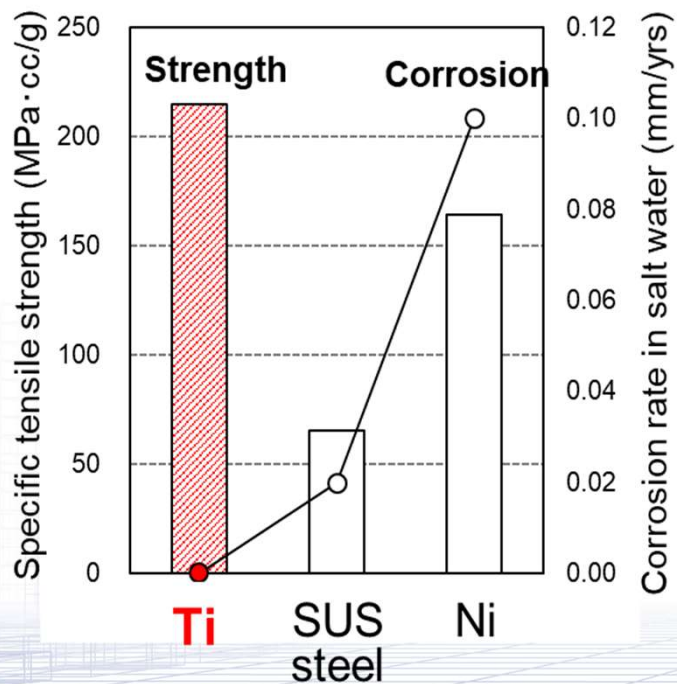


世界のチタン素材生産量 ～20万吨/年

- 航空機部材(胴体・主翼・エンジン)
- 復水器用配管・インフラ関連用途
- 生体インプラント・医療デバイス
- スポーツ・ホビー・アウトター関連

2019年 世界市場
～ **3,810億円***

*Global Industry Analysts
Inc. (2020/9/1)

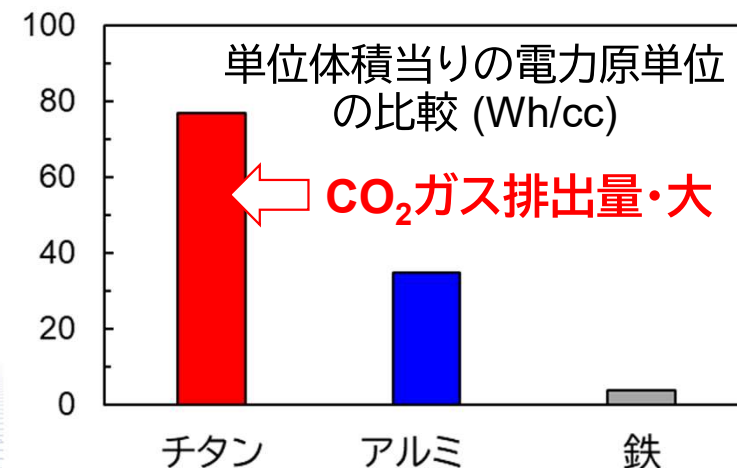


エンジン部品



歯科・生体インプラント

- 鉄鋼材料の**約100倍の価格**
- 製錬工程での**エネルギー消費量**
鉄の約20倍, アルミの約2倍



出典: 岡部徹, 電気学会誌, 126 (2006) 801-805

【はじめに(研究背景等)】

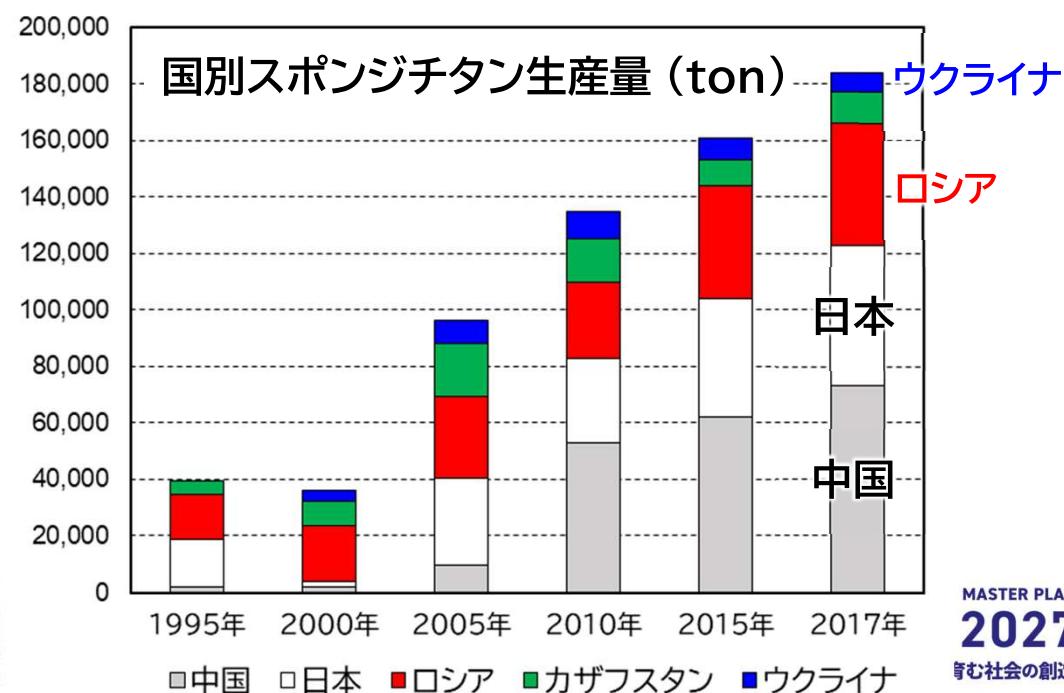
資源価格の高騰—スポンジチタンの需要回復・供給不安と対策

- スポンジチタン: 不純物元素が少ない **高品位なチタン素材** (主に航空機用途)
- コロナ感染症対策と経済活動の両立—2021年後半から経済正常化⇒**需要回復**
- 2022年2月のロシアによるウクライナへの侵攻⇒**資源・エネルギーの供給不安**

中国+ロシア+ウクライナの生産量
世界生産量の約65%→地政学リスク

- ✓ エネルギー・資源の脱・ロシア依存
例. サウジアラビア(東邦チタニウム)
- ✓ スポンジチタンの歩留り向上技術
- ✓ 工程内**廃材の直接原料化**技術

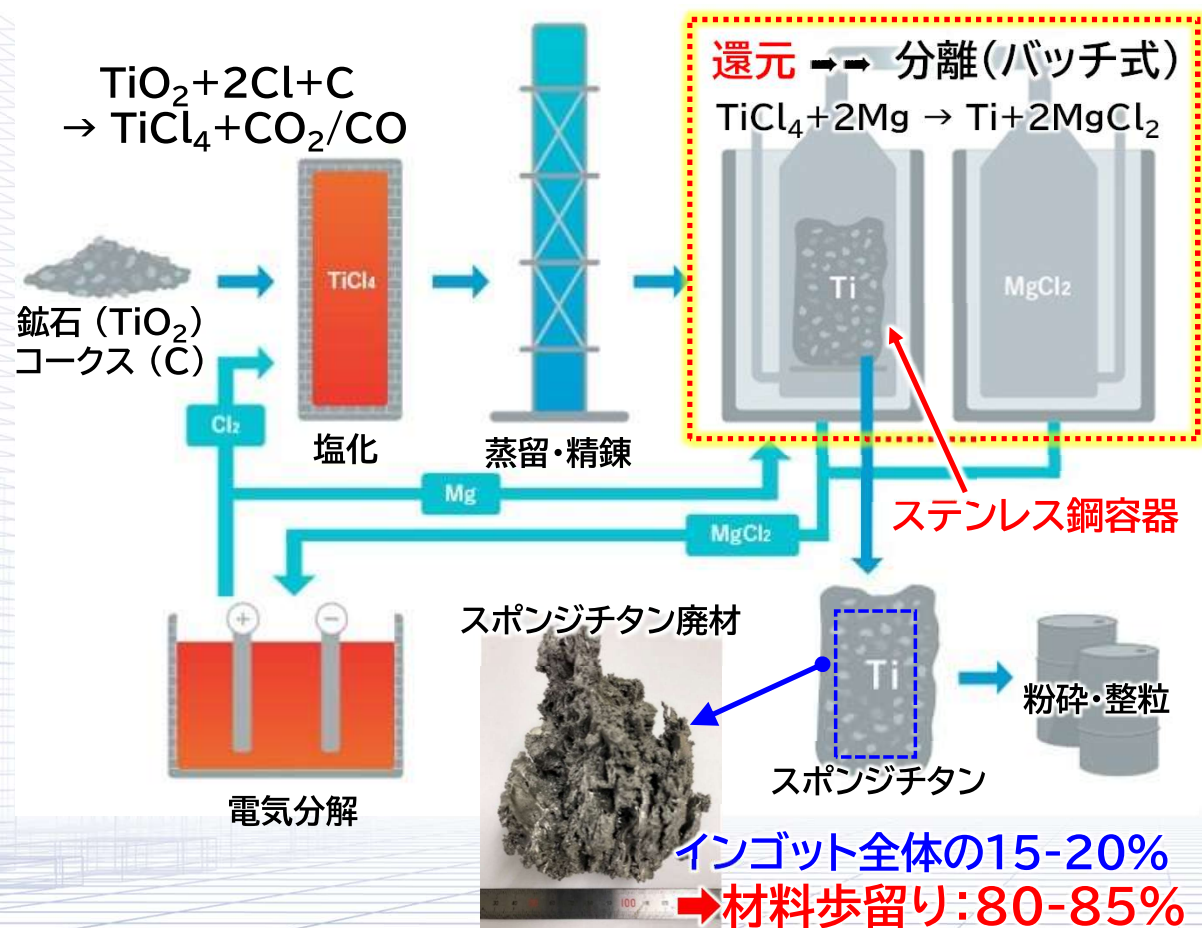
直近のニーズ課題



【はじめに(研究背景等)】

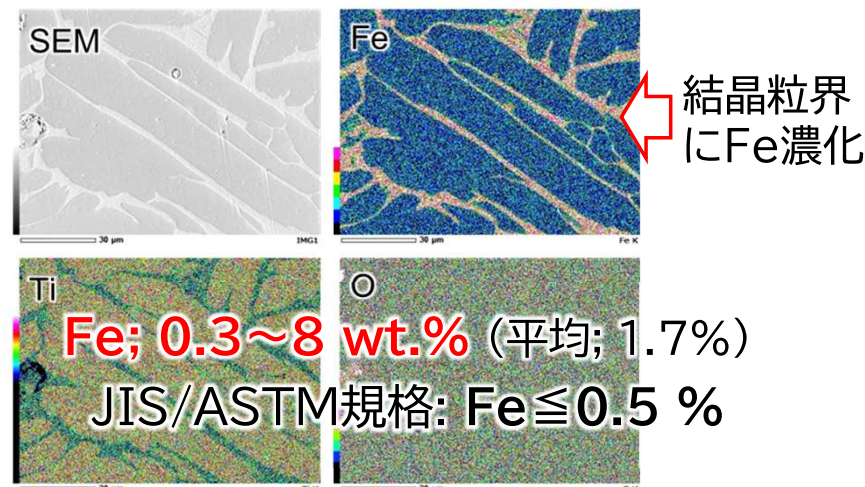
スポンジチタンの製造工程内で発生する廃材と現状の利用方法

現在のチタン製錬法(クロール法)



① 長期熱還元工程(10~14日)

② SUS製還元反応容器からの不純物成分(Fe, O, N)混入



JIS/ASTM規格範囲外の成分
 ➡ 高品位チタン原料への再生は不可
 廉価なフェロチタン用原料に利用
 (スポンジTi原料価格の約1/5)

生きがいをもつ社会の創造

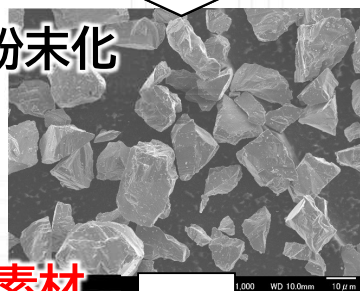
【研究開発目的】

スポンジチタン製造工程で発生する廃材のTi素材への再生技術開発

塊状



粉末化



Ti素材
に再生

焼結材



圧延材



- 還元工程内で発生するスポンジTi廃材の特徴
 - ・ 鉄(Fe)や酸素(O)など不純物を多量に含む(規格外)
 - ・ Feは再溶解後も凝固偏析 ➡ 再利用不可
 - ・ 100mm程度の塊状ブロック素材として排出
- 粉末冶金法(非溶解*)により廃材をTi素材に直接再生
 1. 塊状チタン廃材の粉体化技術開発 ➡ 水素化熱処理 + 粉碎加工
 2. FeとOの有効利用 ➡ β-Ti相強化とα-Ti相強化に利用
 3. 水素の高速拡散を利用した超廉価焼結法(モールド粉末充填焼結)
 4. 成果の社会実装に向けたプロトタイプ素材の試作とユーザ評価

*非溶解法 = 省エネ製法
(CO₂ガス排出量の削減)

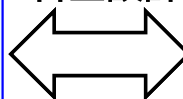
【研究目標及び研究計画】

サブテーマ1(主:大阪大学, 副:武生特殊鋼材(株))
水素化熱処理と機械粉碎加工による工程内チタン
廃材の直接粉体原料化技術の開発

【目標値】

チタン粉末粒径:200 μ m以下, 回収率:99%以上

合金設計

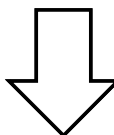


サブテーマ2(主:大阪大学, 副:武生特殊鋼材(株))
理論計算と実験解析による鉄・酸素含有高強度
チタン合金の開発

【目標値】

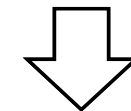
引張強さ:1100MPa以上, 伸び:15%以上

Ti粉碎粉末の提供



粉末のモールド充填データの開示

合金組成・製法条件の開示



サブテーマ3(主:武生特殊鋼材(株), 副:大阪大学)

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

【目標値】

焼結体の単重:10~15kg/個, 焼結体の相対密度:90%以上, 水素含有量:0.03%以下



圧延加工用大型チタン焼結材の提供

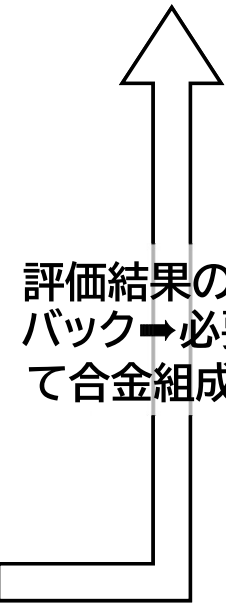
サブテーマ4(主:武生特殊鋼材(株), 副:大阪大学)

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と性能評価

【目標値】

板状素材寸法:幅150mm以上, 長さ1000mm以上, 厚み10mm以上

引張強さ:1100MPa以上, 伸び:15%以上, 切れ味試験耐久回数:現行素材比で1.5倍以上



評価結果のフィード
バック→必要に応じ
て合金組成・見直し

性能評価用包丁の試作→現地ユーザによる本開発チタン合金の性能評価

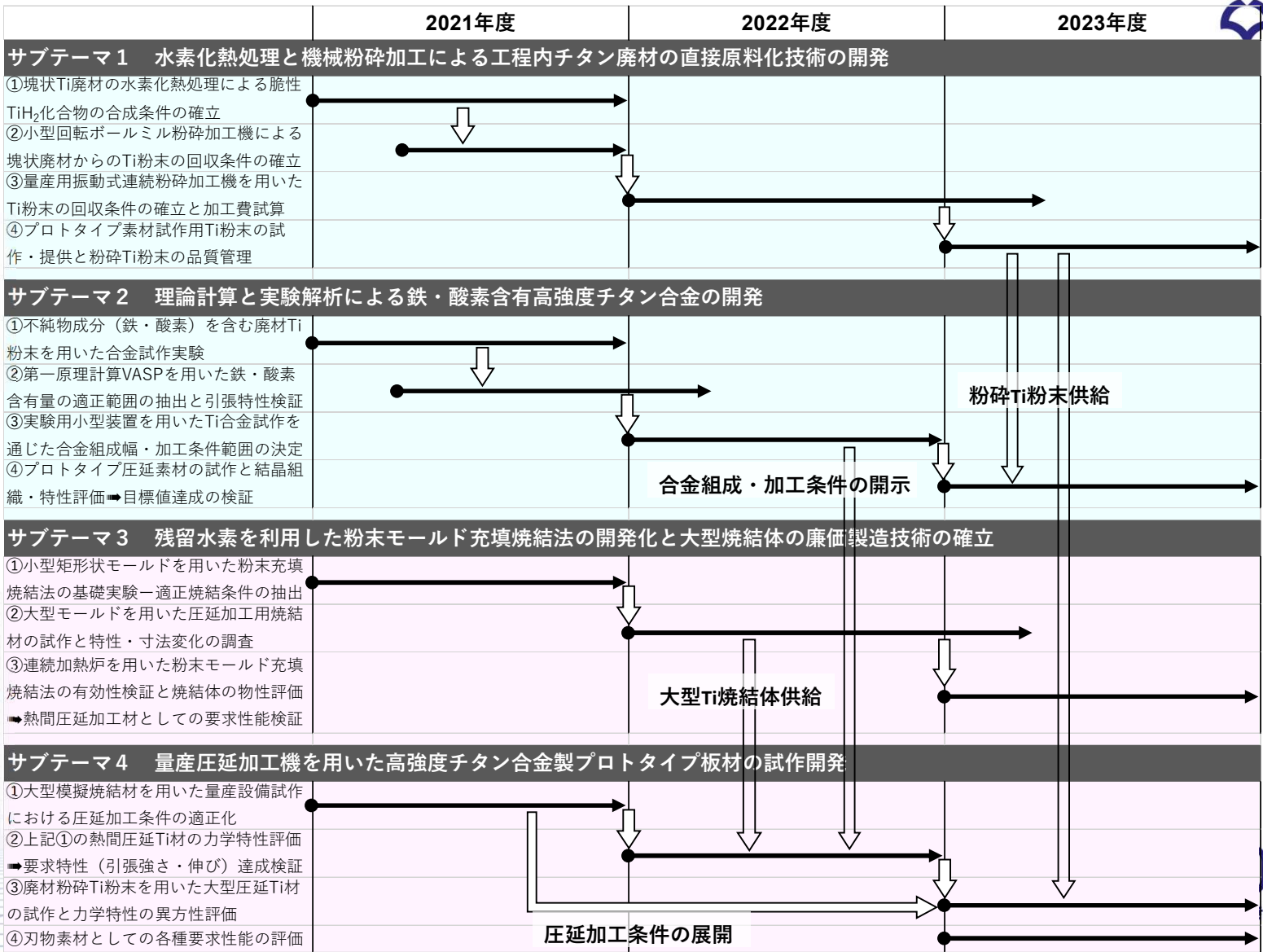
【研究目標及び研究計画】

サブテーマ1・2

主:大阪大学
副:武生特殊鋼材

サブテーマ3・4

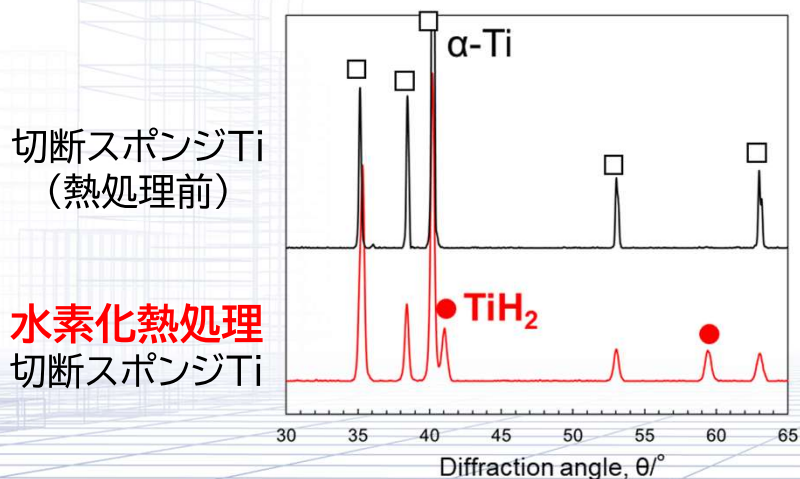
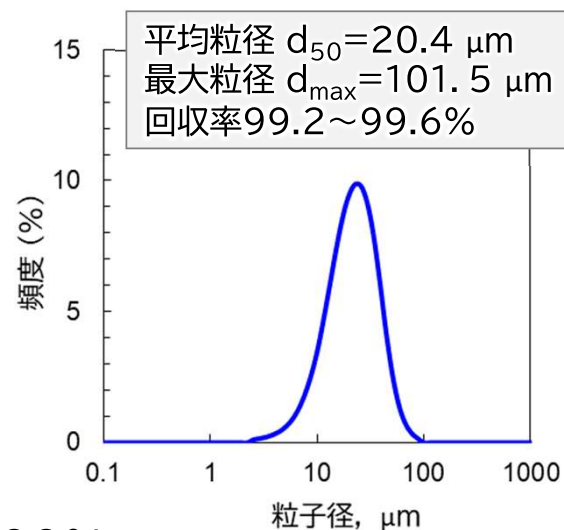
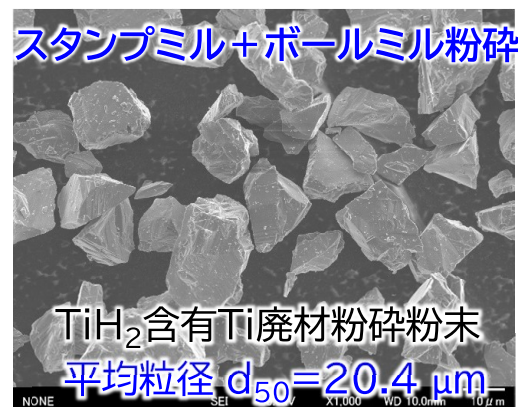
主:武生特殊鋼材
副:大阪大学



【研究開発内容, 結果及び考察】

サブテーマ1 工程内チタン廃材の直接粉体原料化技術の開発

- 脆い TiH_2 相の生成によるTi廃材の粉砕加工性向上—水素化熱処理＋粉砕加工実験

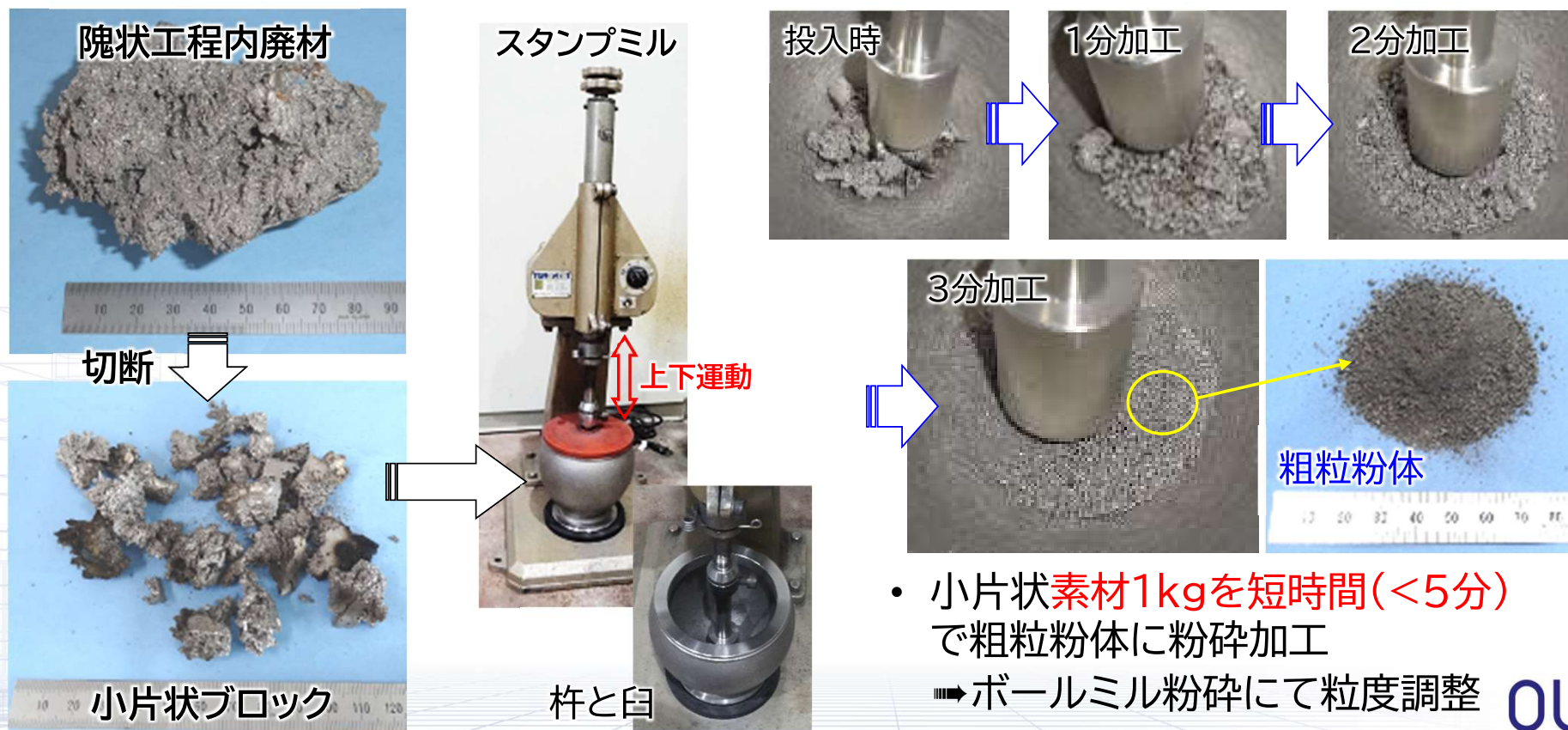


目標値
 $d_{50} \leq 200 \mu\text{m}$, 回収率 $\geq 99\%$

脆性な TiH_2 相を内部に生成
⇒粉砕加工性が顕著に向上

サブテーマ1 工程内チタン廃材の直接粉体原料化技術の開発

- スタンプミルによる短時間粉砕加工(<3 mm) ➡ ボールミル粉砕加工(粒度調整)

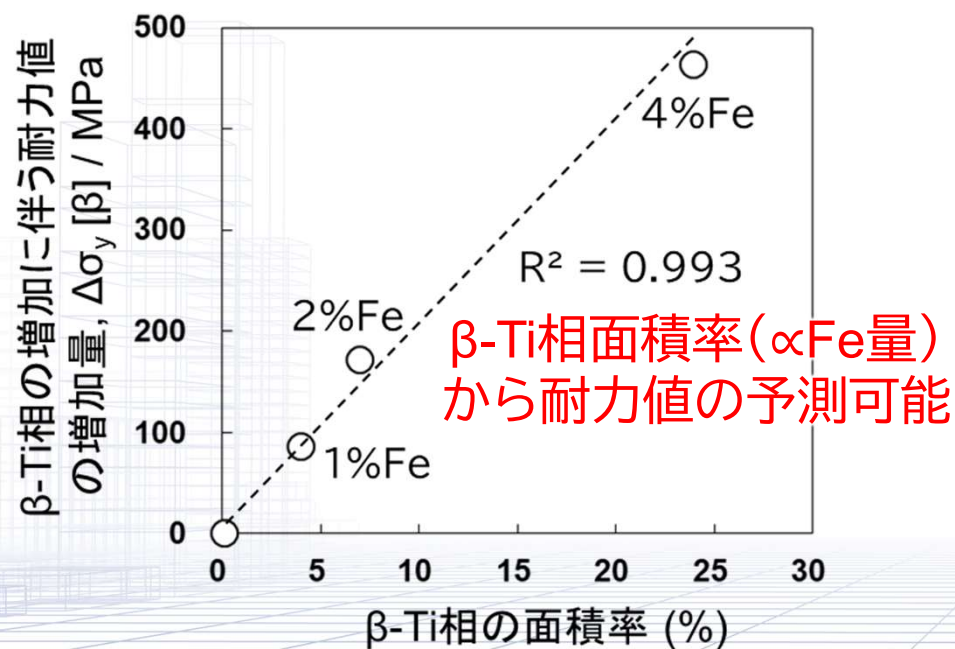


- 小片状素材1kgを短時間(<5分)で粗粒粉体に粉砕加工
➡ ボールミル粉砕にて粒度調整

サブテーマ2 鉄・酸素含有高強度チタン合金の開発

● 粉末固相焼結法により鉄: β -Ti相, 酸素: α -Ti相の固溶強化元素として活用

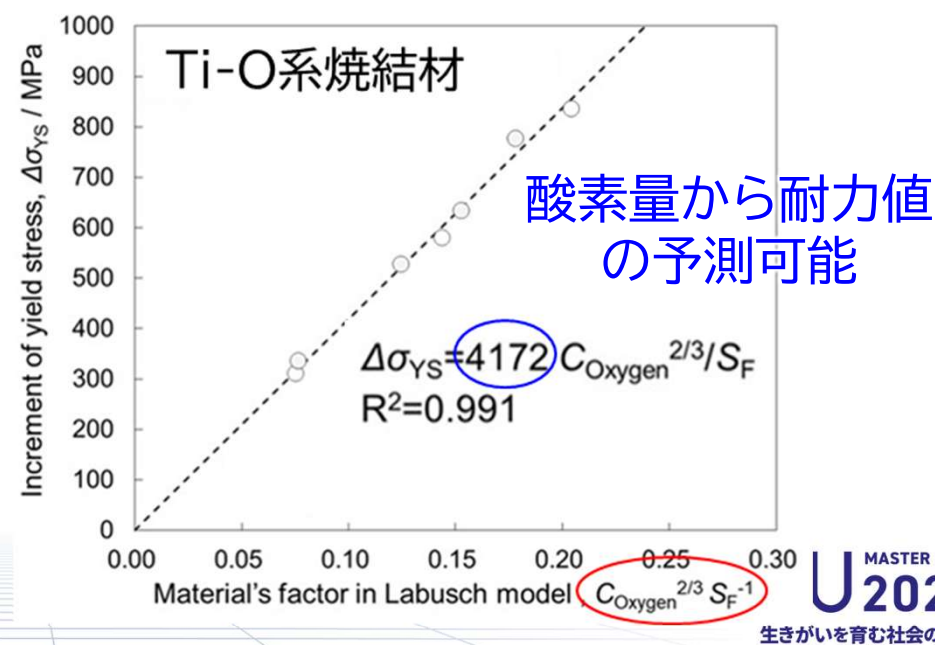
- Fe固溶強化 β -Ti相の生成量とヤング率と耐力値の増加量の線形関係
 ➡ 複合則により強化量の定量解析・可能



- 固溶強化による耐力値の増加量, $\Delta\sigma_{YS}$

Labuschモデル

$$\Delta\sigma_{YS} = \frac{\tau}{S_F} = \frac{c^{2/3}}{S_F} \left(\frac{F_m^4 w}{4Gb^9} \right)^{1/3}$$



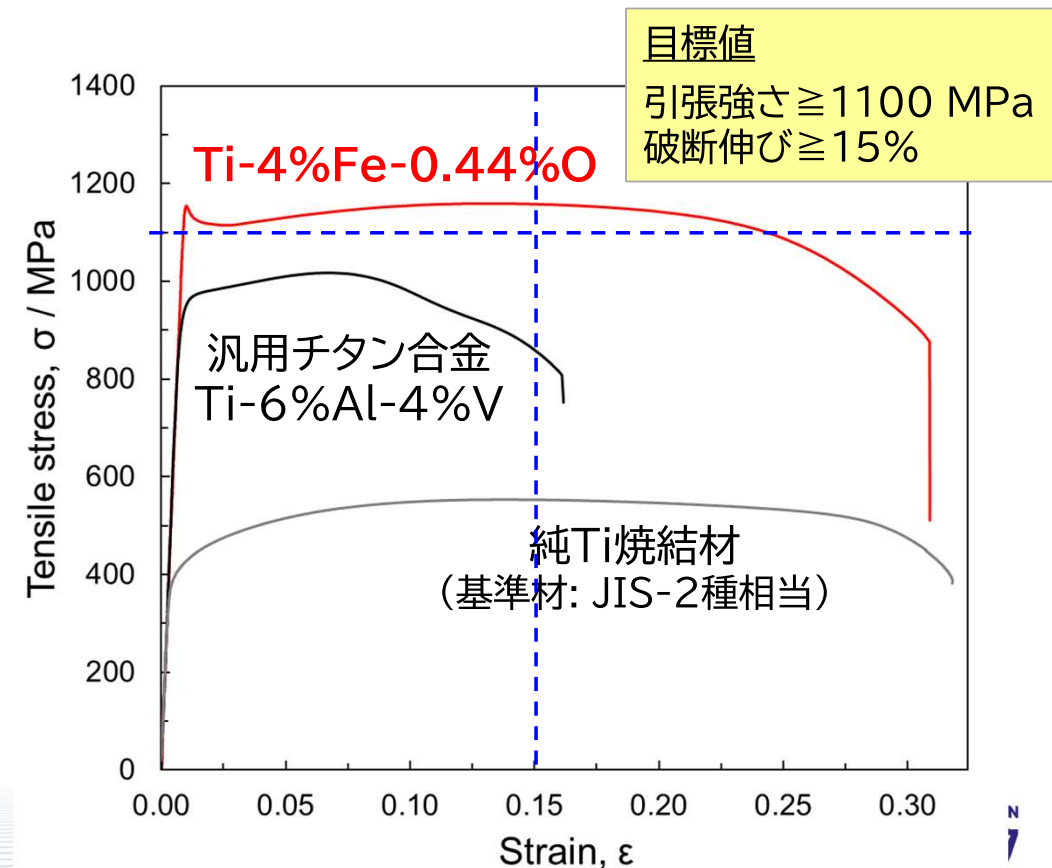
サブテーマ2 鉄・酸素含有高強度チタン合金の開発

● 各強化モデルを用いた鉄と酸素による強化量予測手法の確立と目標特性の達成

- **Fe固溶強化β-Ti相の生成**による耐力増加量
⇒ 95 MPa/1 wt.% Fe
- **α-Ti相への酸素原子の固溶**による耐力増加量
⇒ $\Delta\sigma = 4172 \times c^{2/3} / S_F$ ($S_F \approx 0.41 \sim 0.43$)
- **結晶粒微細化(粒界強化)**
⇒ Hall-Petch経験式 ($k=18 \text{ MPa/mm}^{0.5}$)
- 純Ti焼結材(O; 0.19%, Fe; 0%, $d_{50}=23 \text{ }\mu\text{m}$)
⇒ $\sigma=538 \text{ MPa}$ (基準材)

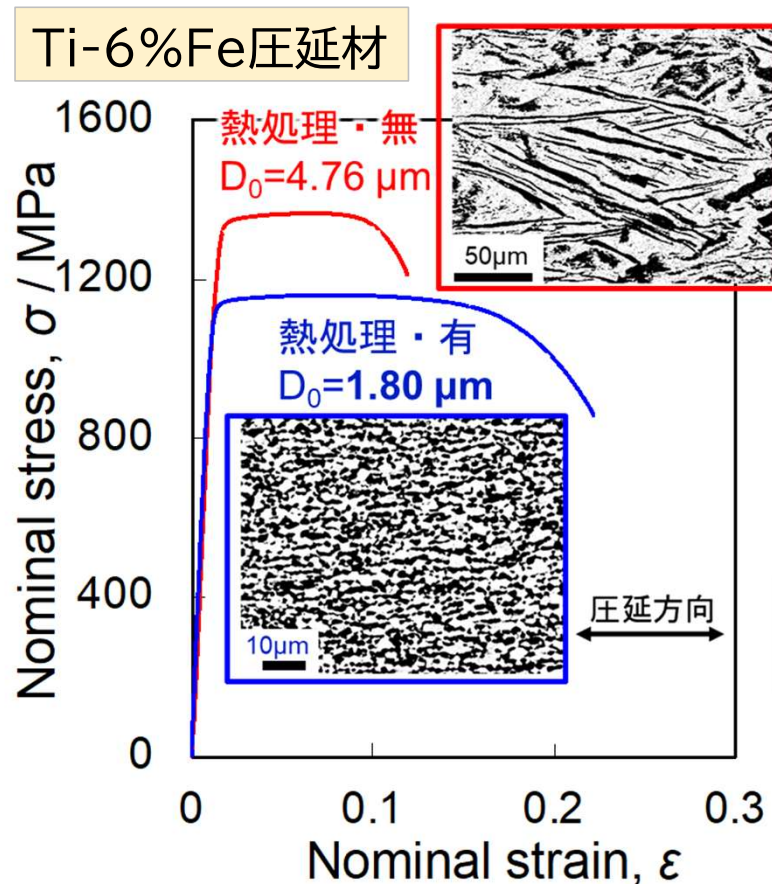
(例)Ti-4%Fe-0.44%O (0.25%O添加)

⇒ $538 \text{ MPa} + 95 \text{ MPa} \times 4 + 248 \text{ MPa} + 46 \text{ MPa}$
 = **1212 MPa(計算値)** ⇔ 実験値: **1189 MPa**
計算値(予測値)と実験値の良好一致



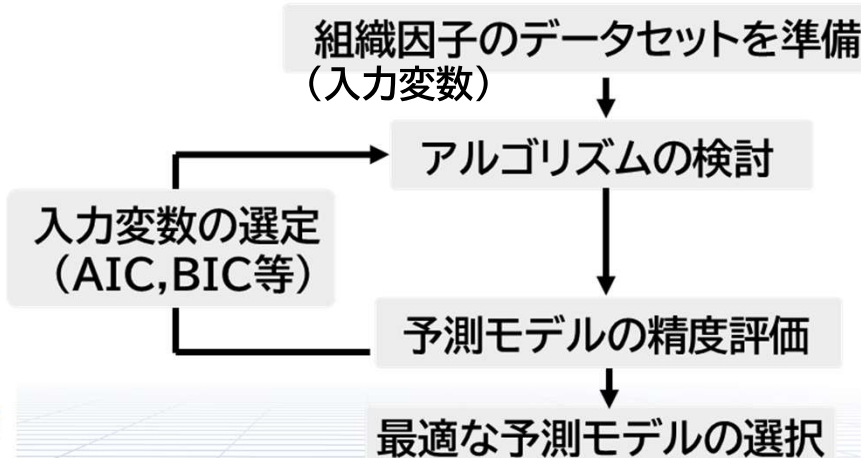
サブテーマ2 鉄・酸素含有高強度チタン合金の開発

● AI(機械学習)を用いたTi-Fe系合金の引張強度特性の予測モデルの開発



- ✓ 同一組成でも組織の違い $\Rightarrow$ 引張特性は変化
- ✓ 微細な結晶粒にも関わらず強度が低い

機械学習(AI)の援用により組成や組織因子が異なるTi-Fe合金の力学特性予測モデルを構築



AIを用いて力学特性を支配する組織因子の特定

$\Rightarrow$ 強化・延性機構の定量的解析

$\Rightarrow$ 適正組成・提案

サブテーマ2 鉄・酸素含有高強度チタン合金の開発

● AI(機械学習)を用いた $\alpha+\beta$ 二相チタン合金の引張強度特性の予測モデル開発

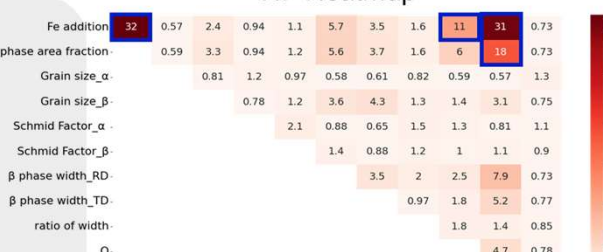
入力変数 (12)

- Fe添加量
- β 相面積率
- 結晶粒径 (α)
- 結晶粒径 (β)
- シュミット因子 (α)
- シュミット因子 (β)
- O量
- N量
- β 相粒長 (RD)
- β 相粒長 (TD)
- β 相粒長の比 (RD/TD)
- 歪み

組織因子のデータセット

出力データ(応力-歪み)

VIF Heatmap

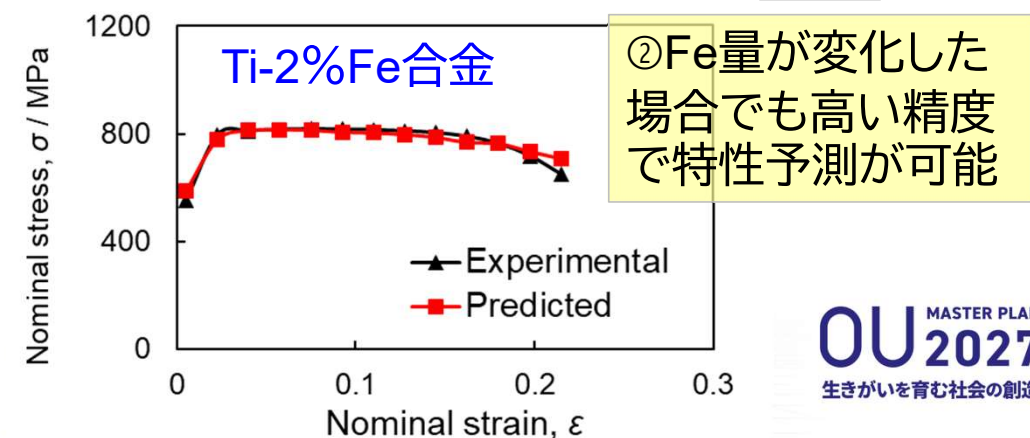
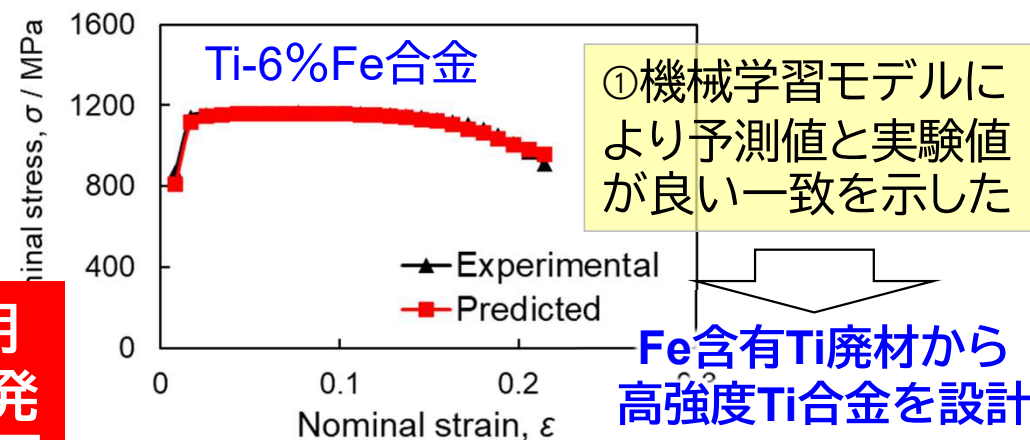


中小企業が使えるAI援用
強度特性予測システム開発
⇒ 製造条件の決定にも有用

: 分散拡大係数
多重共線性を示す指標
およそ10以上で多重共線性
が認められるとされる

$$VIF = \frac{1}{1 - r^2}, \quad r = \frac{\sigma_{x_1 x_2}}{\sigma_{x_1} \sigma_{x_2}}$$

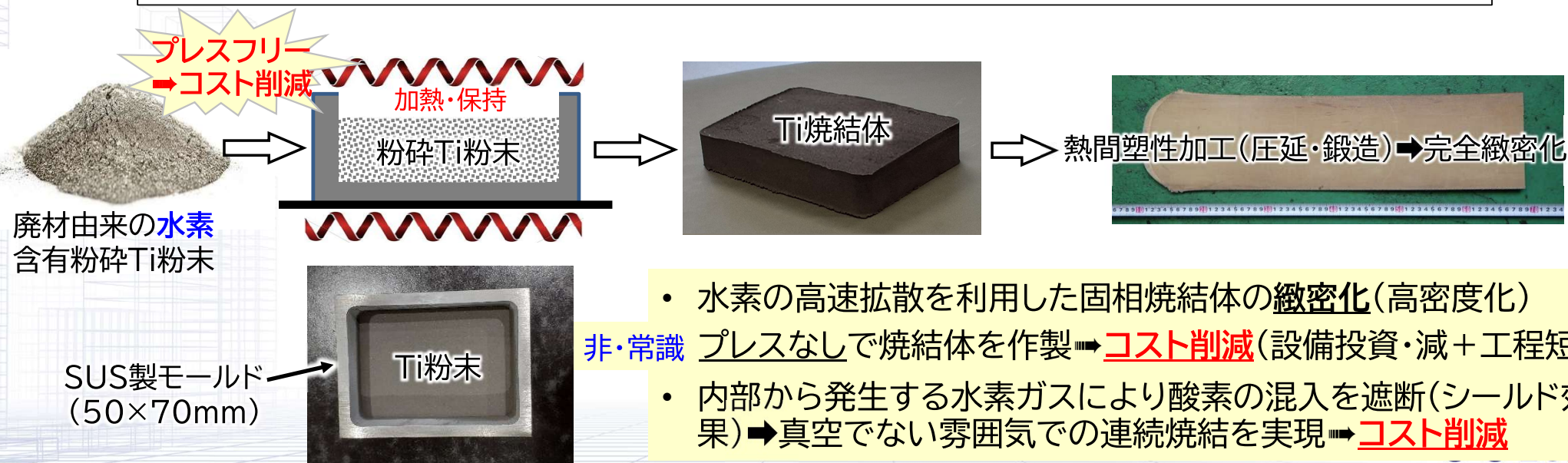
r : 相関係数, $\sigma_{x_1 x_2}$: 共分散
 $\sigma_{x_1}, \sigma_{x_2}$: 標準偏差



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

- 小型モールドを用いた粉末充填焼結法の基礎実験—大阪大学
- プロトタイプモールドの製作と試作実験・評価—武生特殊鋼材(株)

Ti廃材粉碎粉末を用いたモールド粉末充填焼結法による圧延素材の製造工程模式図



- 水素の高速拡散を利用した固相焼結体の緻密化(高密度化)
- 非・常識 プレスなしで焼結体を作製 → **コスト削減** (設備投資・減 + 工程短縮)
- 内部から発生する水素ガスにより酸素の混入を遮断(シールド効果) → 真空中でない雰囲気での連続焼結を実現 → **コスト削減**

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

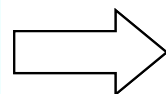
● 水素含有純Ti粉末を用いた基礎実験－適正焼結条件の抽出実験(大阪大学)

- 内部から発生する水素ガスの膨張による焼結体内での亀裂発生と抑制

※模擬粉末(H; 0.8 wt.%);
Ti粉末70%+水素化Ti粉末30%

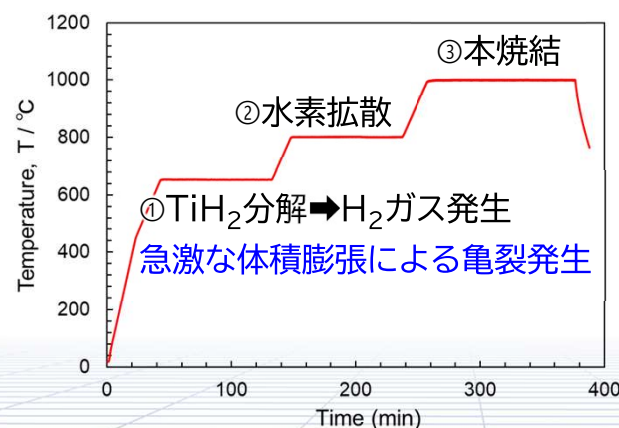
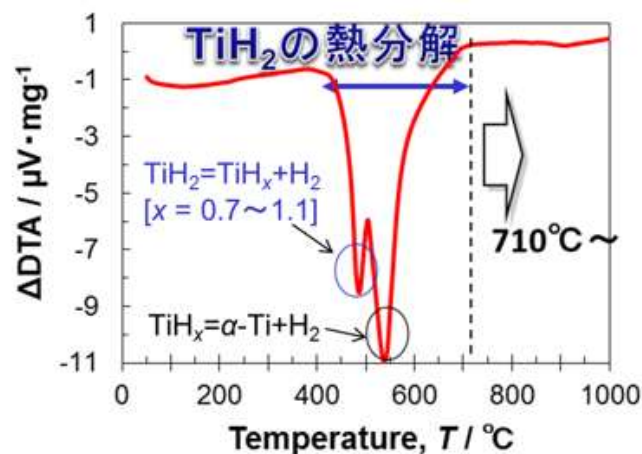
示差熱量分析(DTA)による
TiH₂相の熱分解温度の把握

第1次分解: 400-500℃
第2次分解: 500-700℃

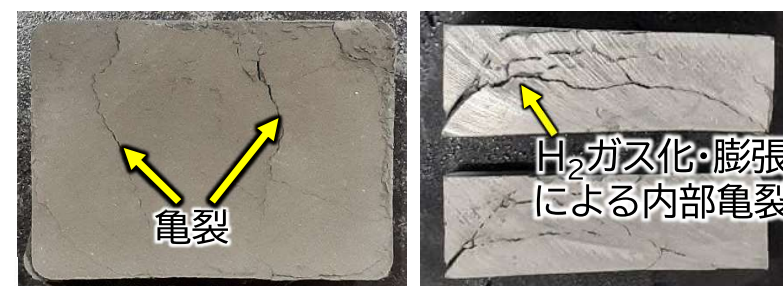


適正昇温パターン(真空)

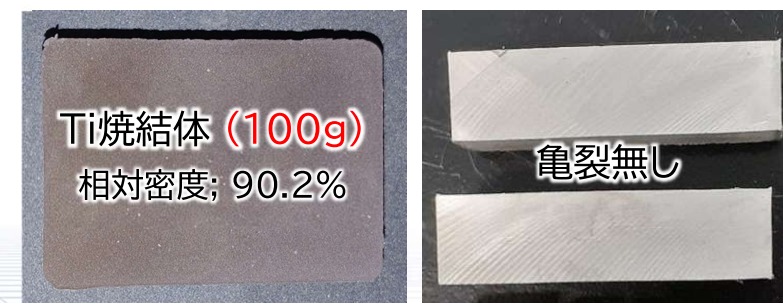
室温⇒ 20℃/min)⇒450℃
⇒ (10℃/min) ⇒600℃-1.5h
⇒ (同) ⇒ 800℃-1.5h⇒ (同)
⇒1000℃-2h⇒ 炉内冷却



(a) 昇温速度: 50℃/minで作製したTi焼結体



(b) 昇温速度: 10℃/minで作製したTi焼結体



生きがいをもつ社会の創造

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

● 水素含有純Ti粉末を用いた基礎実験－適正焼結条件の抽出実験(大阪大学)

適正昇温パターン(真空)

室温 $\Rightarrow$ (20°C/min) $\Rightarrow$ 450°C $\Rightarrow$ (10°C/min) $\Rightarrow$ 600°C-1.5h $\Rightarrow$ (同) $\Rightarrow$ 800°C-1.5h $\Rightarrow$ (同) $\Rightarrow$ 1000°C-2h $\Rightarrow$ 炉内冷却



相対密度; 90.3 %

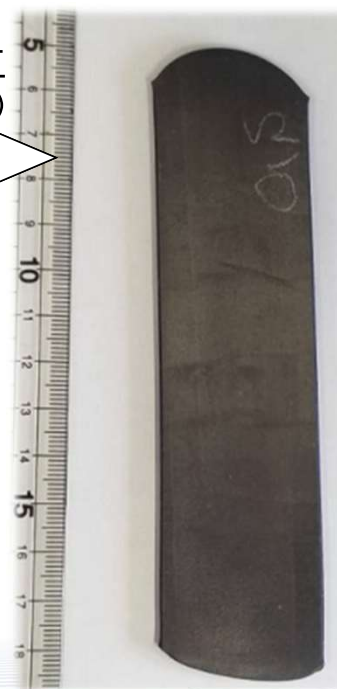
50 μ m

熱間圧延加工
(武生特殊鋼材)

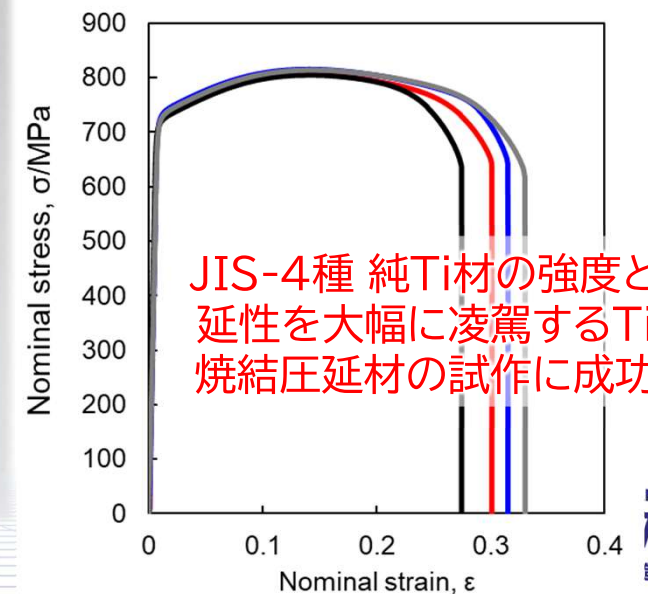
	(wt.%)	酸素	窒素	水素
試作品①	測定値-1	0.478	0.035	0.005
	測定値-2	0.500	0.034	0.005
	測定値-3	0.490	0.035	0.002
	平均	0.489	0.035	0.004
試作品②	測定値-1	0.483	0.032	0.004
	測定値-2	0.477	0.033	0.003
	測定値-3	0.492	0.032	0.004
	平均	0.484	0.032	0.004

目標値 JIS-4種 ≤ 0.4 ≤ 0.05 ≤ 0.03

相対密度 $\geq 90\%$, 水素量 $\leq 0.03\%$

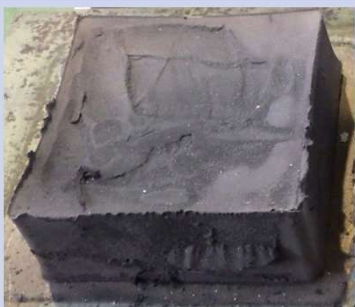
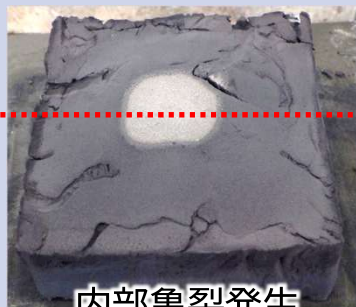


特性	引張耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	破断伸び (%)
試作材	713	810	29.6
JIS-4種	485~	550~	15~



サブテーマ3 大型焼結体の廉価製造技術の確立(武生特殊鋼材(株))

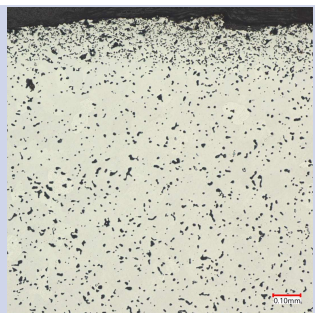
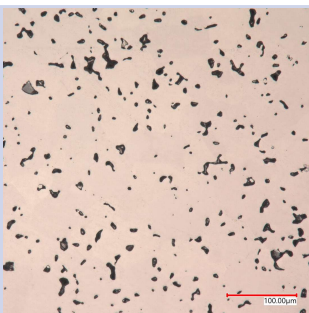
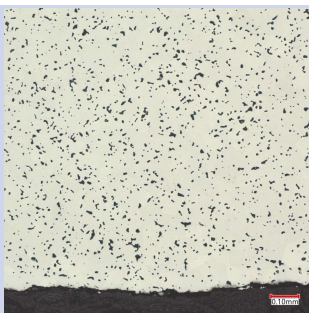
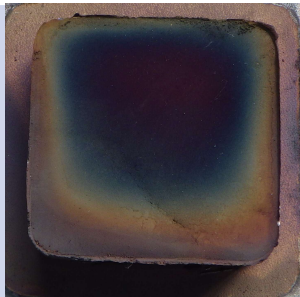
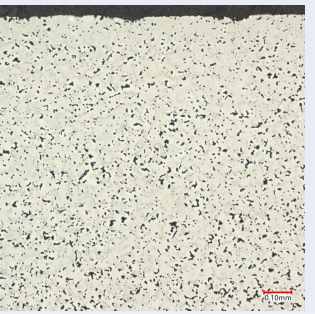
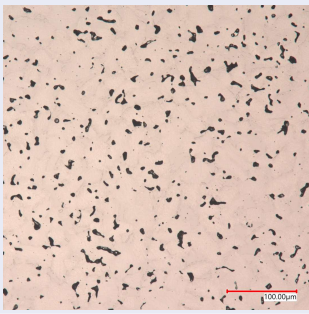
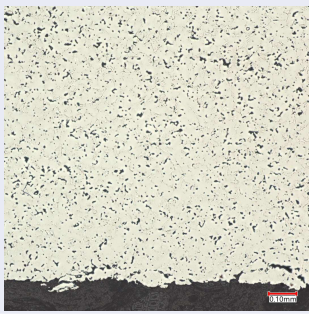
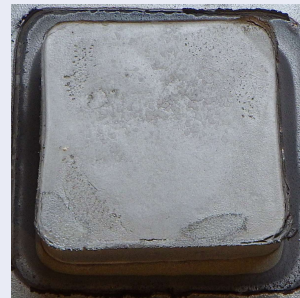
➤ 焼結体の密度に及ぼす水素化Ti粉末の配合比率の影響解析 ➡ Ti 粉末中の水素量 ≤ 1.8 wt. %

混合粉末水素量	0.01wt%	1.02wt%	1.75wt%	3.50wt%
焼結後外観				
※密度測定位置…焼結体中心部				
焼結後寸法/重量	約24×80×80 / 510.4g	約25×73×73 / 498.2g	約22×73×73 / 487.0g	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%	H ₂ ガス発生による割れ ➡ 分析試料採取不可

生きがいを育む社会の創造

サブテーマ3 大型焼結体の廉価製造技術の確立(武生特殊鋼材(株))

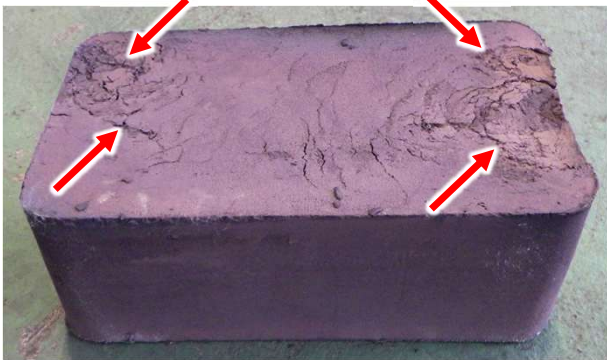
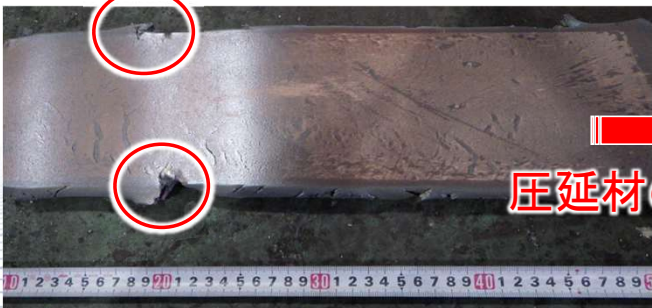
➤ 焼結体の密度に及ぼす加熱雰囲気の影響解析 ➡ 真空雰囲気焼結とAr雰囲気焼結の差異は無し

	TOP (×200)	MID (×500)	BOTTOM (×200)	焼結後外観	備考
真空 雰 囲 気					相対密度;94.6%
Ar 雰 囲 気					相対密度;92.5%

真空雰囲気焼結とAr雰囲気焼結の違い

サブテーマ3 大型焼結体の廉価製造技術の確立(武生特殊鋼材(株))

➤ モールド焼結体のスケールアップ試作 **10kg体作製(100倍)** ← 100g(大学での試作品)

	10kg 粉末充填時振動なし	10kg 粉末充填時振動あり
粉末充填 相対密度	38.0%	45.6%
焼結体 外観	 相対密度92.4%, 体積収縮率58.4%	 相対密度95.4%, 体積収縮率53.1%
熱間 圧延体 外観 ※量産機で 圧延加工	 圧延材の割れ低減	 歩留り約10%向上

最終目標値

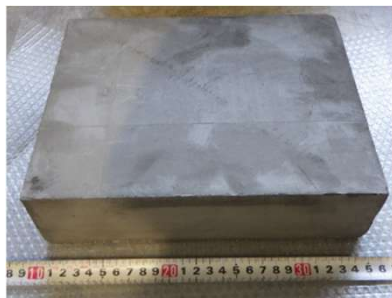
①相対密度 $\geq 90\%$
⇒95.4%(達成)

②圧延加工性
⇒健全素材(達成)

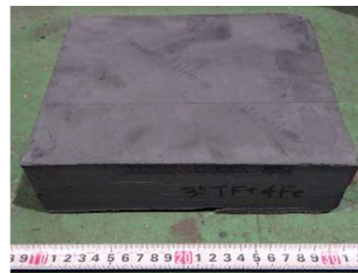
サブテーマ4 量産圧延加工機によるプロトタイプ板材の試作開発 (武生特殊鋼材(株))

● 大型模擬焼結材を用いた量産設備試作における圧延材の試作実験と特性評価

➤ 目標値を達成する組成でのスケールアップTi-Fe-O系模擬焼結体(10kg)の熱間圧延加工



冷間静水圧CIP成形体
10kg



Ti-Fe-O系焼結体



熱間圧延板材

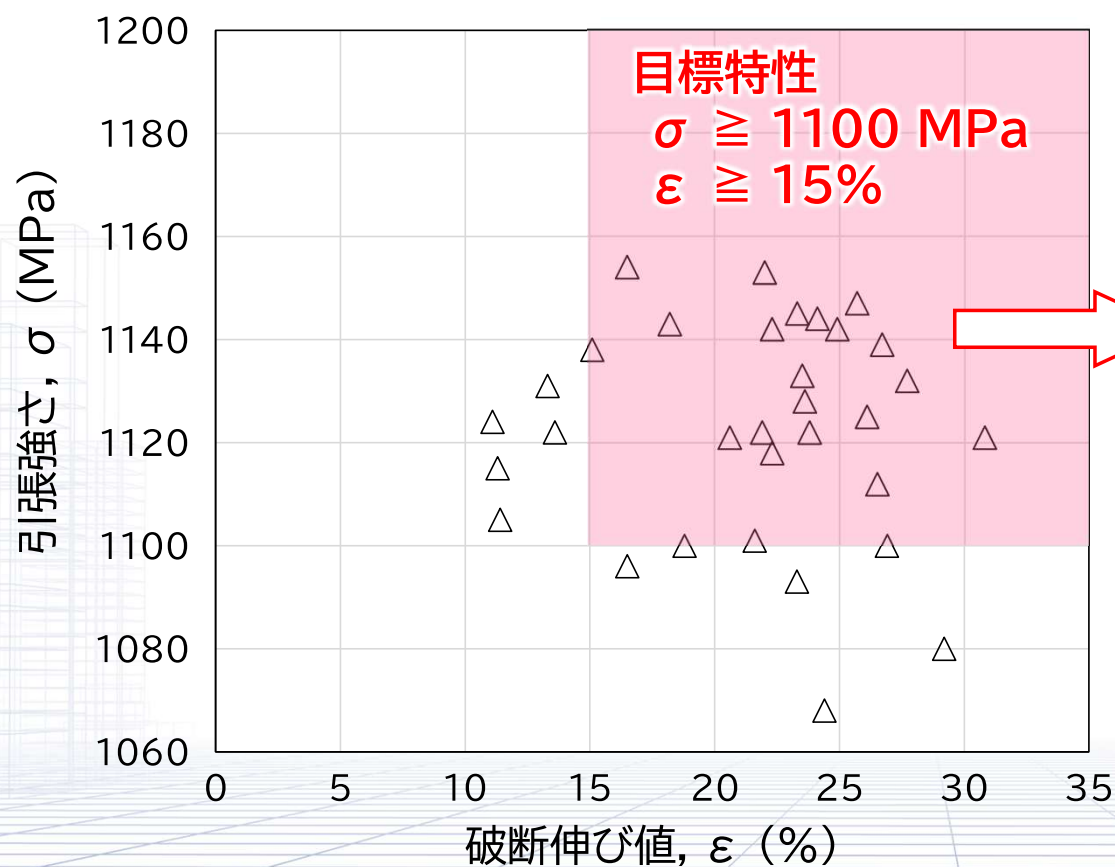
健全なTi合金圧延材
(表面亀裂・欠陥無し)

最終目標値:

圧延材にて厚み10mm×幅150mm以上×長さ1000mm以上を達成

サブテーマ4 量産圧延加工機によるプロトタイプ板材の試作開発 (武生特殊鋼材株)

- Ti-Fe-O系模擬焼結体を用いて試作した熱間圧延材の引張強度特性



目標特性を達成するために
必要な組成(O/N/H/Fe)
をバラツキ考慮して決定
⇒圧延Ti材の製品化の際
にミルシート上に記載する
組成範囲として有効利用

サブテーマ4 量産圧延加工機によるプロトタイプ板材の試作開発 (武生特殊鋼材株)

➤ 大型模擬焼結・圧延材の刃物素材としての各種要求性能の評価

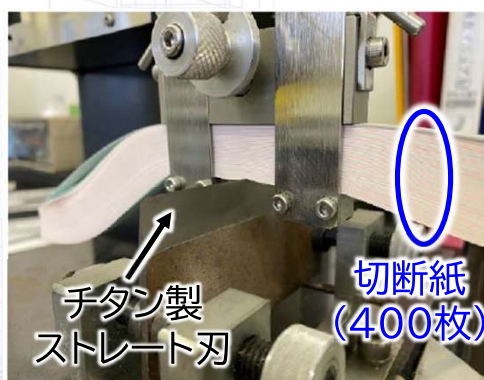


○切れ味評価: 400枚重ねた紙束を切断⇒切断枚数を切れ味評価

○耐久性評価: 同紙束切断を100回操作⇒100回目の切断枚数を耐久性評価

⇒ **目標値: 現行素材比で1.5倍以上**

要求性能	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 (フィールドテスト実施組成)	130	81



本多式切れ味試験装置

➤ 開発組成にて**耐久性評価の目標値を達成**

ユーザーからのフィードバック

➤ フィールドテストの結果, **高い耐久性評価を実証.**

➤ **切れ味評価においては従来比2倍以上の性能向上を実証**

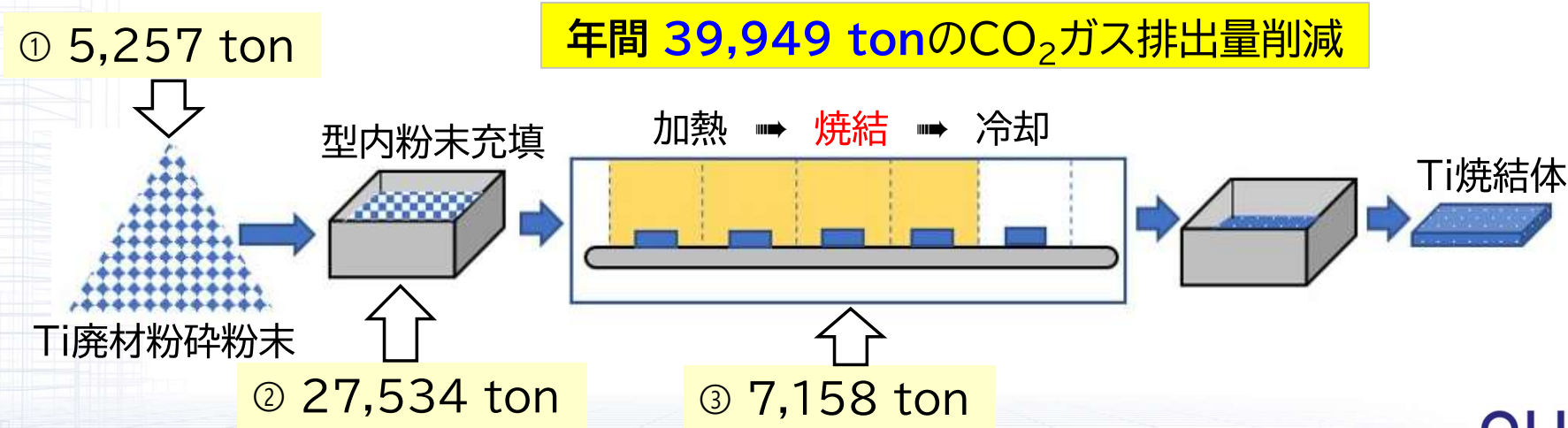
モールド粉末充填焼結法の社会実装による環境負荷低減効果試算

主要なCO₂ガス排出量の削減効果

- ① 工程内チタン廃材の直接再生(原料化)
- ② チタン粉末成形工程の完全省略
- ③ 非真空雰囲気下での連続式焼結工程

前提条件(2050年を対象)

- Ti廃材の国内発生量:39,523ton/年
- チタン生産量の伸び率:6.5%/年



【研究成果の発表状況】

● 口頭発表(学会・国際会議 等)

【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

1. 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)
2. 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

【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

3. 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
4. K. Kondoh, IConBET2023 (2023), Powder Based Titanium Alloys Strengthened by Ubiquitous Elements(基調講演).

【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

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

【研究成果の発表状況】

● 国民との科学・技術対話

1. 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
【サブテーマ1】【サブテーマ3】
2. 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)
【サブテーマ1】【サブテーマ2】【サブテーマ3】【サブテーマ4】

● メディア報道

1. 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」
2. 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」
いずれも 【サブテーマ1】【サブテーマ2】【サブテーマ3】【サブテーマ4】