

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18929

研究課題名（和文）水素プラズマアークを利用したチタン融体からの酸素除去：300ppmへの挑戦

研究課題名（英文）Removal of oxygen from titanium melt using hydrogen plasma arc: Challenge to 300 ppm

研究代表者

成島 尚之（Narushima, Takayuki）

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：20198394

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：従来困難とされてきたチタン融体からの酸素除去プロセスを確立した。そのプロセスは水素プラズマアーク溶解（第一段階目溶解）とアルゴンプラズマアーク溶解（第二段階目溶解）から構成される。水素分圧、溶解時間、ガス流量やプラズマ電流などを最適化することで、チタン融体中において0.127mass%（1270 mass ppm）から0.034mass%（340 mass ppm）への酸素除去を達成した。プラズマ中の活性な原子状水素の高い水素ポテンシャルに応じてチタン融体中に導入された溶存水素が第二段階目溶解で脱酸剤として機能していることが熱力学的考察から示唆された。本研究成果を基礎に国際特許出願を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義：これまで確立されていなかったチタン融体からの脱酸法として、水素プラズマアーク溶解を基礎としたプロセスを300 mass ppmまでの酸素除去という実証データおよび熱力学的考察とともに提案した。

社会的意義：還元プロセスはチタン部材製造コストの約1/3を占める。off gradeスポンジチタンやチタンスクラップなどの低廉原料の有効利用には、主要な不純物元素である酸素を除去するプロセス構築が必要であった。チタン融体から効率的に酸素除去するプロセスが構築されたことでチタン部材の低価格化に貢献するとともに、輸送機器や化学プラントへのチタンの適用を通して省エネルギーや地球温暖化抑制に貢献する。

研究成果の概要（英文）：The oxygen removal process from titanium melt, which was considered difficult in the past, has been established. The process consists of hydrogen plasma arc melting (first-step melting) and argon plasma arc melting (second-step melting). Oxygen removal from 0.127 mass% (1270 mass ppm) to 0.034 mass% (340 mass ppm) was achieved in the titanium melt by optimizing in melting conditions such as hydrogen partial pressure, melting time, gas flow rate and plasma current. Thermodynamic consideration suggested that the dissolved hydrogen introduced into titanium melt in response to the high hydrogen potential of active atomic hydrogen in plasma functions as a deoxidizer in the second-step melting. An international patent application was filed based on the results of this research.

研究分野：工学

キーワード：チタン プラズマ 脱酸 溶解プロセス 高純度化 低コスト化 水素 原子状水素

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

チタンおよびチタン合金は優れた比強度と耐食性、同素変態と合金化を利用した加工熱処理性を有する類い希な金属材料である。加えて、低アレルギー性や骨と密着するオッセオインテグレーションを有することから生体埋入部材（インプラント）としても活発に利用されている[1]。その一方でチタンの地殻中存在度は全元素中9番目でありながら、チタン展伸材生産量は世界で年間20万トン以下に留まる[2]。この原因はチタンの活性さに起因する製造プロセスの高コスト体質にある。

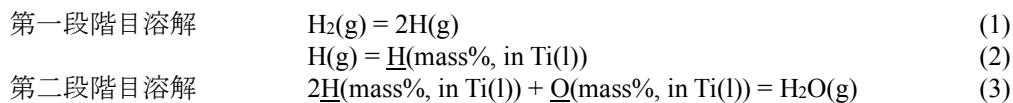
チタン部材製造コストの約1/3[3]を占める製錬（還元）プロセスにはクロール法が採用されている。クロール法により作製されたスポンジチタンの反応容器中酸素濃度分布を図1に示す。反応容器周辺のスポンジチタンは酸素や鉄といった不純物を多く含有し（off grade スポンジチタン）、鉄鋼製造用添加剤として利用されているが、必ずしもチタン部材原料として活用されてはいない。加えて、チタン部材はその活性さから使用中に酸素が表面近傍に混入しやすく、スクラップとしての有効利用は難しい。延性を低下させる不純物である酸素が off grade スポンジチタンやスクラップなどの低廉原料の活用を阻む原因である。

以上を背景として、これら低廉原料の有効利用のためにはチタンからの酸素除去（脱酸）技術の確立が求められている[4]。しかしながら、チタンと酸素の親和力は高く、チタンからの脱酸は容易ではない。固体チタンからの脱酸に関してはCaを用いた手法が古くから検討されており、最近もMgと水素を組み合わせたプロセス[5]やMgと希土類金属元素を組み合わせたプロセス[6]が提案されている。しかしながら、固体チタンの脱酸は反応速度の観点から必ずしも効率的とは言えない。そこで、脱酸反応の速度向上を見込むことができるチタン融体からの脱酸プロセスの確立が期待されている。チタン融体からの酸素除去が可能となれば、そのプロセスをチタンの溶解プロセスに組み込むことにより低廉原料を有効利用できる。

水素を利用したアーク溶解や水素プラズマアーク溶解によるチタン融体からの酸素除去が報告されている[7,8]。しかし、これらのプロセスを用いたチタン融体からの酸素除去に関する再現性は確認されておらず、チタン融体からの実用的な酸素除去技術は確立されているとは言えない。

当グループでは図2に示す二段階プラズマアーク溶解プロセスを提案した[9]。本プロセスは水素プラズマアーク溶解（第一段階目溶解）とアルゴンプラズマアーク溶解（第二段階目溶解）から

構成される。第一段階目溶解で水素プラズマからチタン融体中に導入された溶存水素が第二段階目溶解で脱酸剤として機能する。各段階における反応式を示せば、以下のとおりである。



通常プラズマ反応容器中で水素ガスは原子状水素として存在することが知られている[10]。そのため、原子状水素の高い水素ポテンシャルに応じて溶存水素がチタン融体中に導入される。通常の水素ガス溶解と比較して、第一段階目溶解で達成される高い溶存水素濃度が、第二段階目溶解での脱酸反応の進行に寄与する。

2. 研究の目的

本研究ではチタン部材の低価格化を図るべく、チタン部材製造に必須である溶解プロセスへの酸素除去機能付与を目的とし、工業用純チタン融体中からの脱酸プロセス構築を目指した。off grade スポンジチタンやチタンスクラップなどの低廉原料からの酸素除去により、現在活用されていないこれらの低廉原料のみを利用したインゴット作製が可能となり、チタン部材製造コストの1/3を低下させることができる。

目標とする脱酸レベルは「工業用純チタン融体中の酸素濃度を300 mass ppmへ低下させること」とした。300 mass ppmまでの脱酸により、低廉材料からの航空機エンジン部品などの高付加価値部材の製造が可能となる。チタン部材の低価格化は輸送機器や化学プラントへのチタン適用を拡大し、軽量化と長寿命化に伴う省エネルギーや地球温暖化抑制に貢献する。

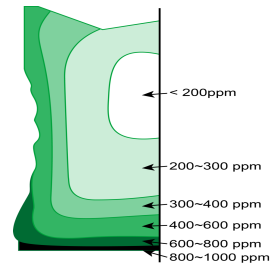


図1 スポンジチタンの反応容器中酸素濃度分布

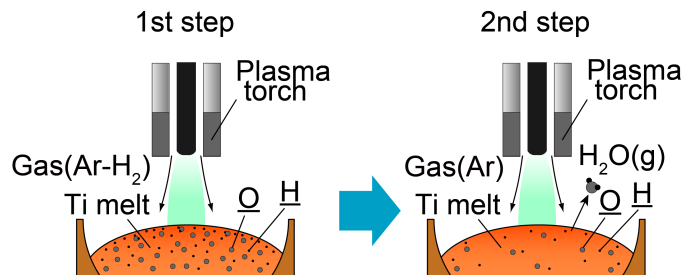


図2 当グループが提案した二段階プラズマアーク溶解プロセス[9]

3. 研究の方法

工業用純チタン(2種、初期酸素濃度: 0.127mass%)を原料(250 g または 500 g)とし、移行型直流プラズマアーク溶解炉により二段階溶解を行った。

第一段階目の水素プラズマアーク溶解は Ar-H₂ 雰囲気中で行った。第一段階目溶解条件については水素分圧、溶解時間、ガス流量、プラズマ電流を変化させた検討を行った。その結果、プラズマガスの水素分圧を 0.5 atm (Ar-50%H₂)、ガス流量を 20 L·min⁻¹として、15分以上溶解することによりチタン融体質量に関係なくチタン融体表層部の溶存水素濃度を約 2.0mass%という高い値に設定できることが分かったので、第一段階目溶解条件を上記に固定した。

第二段階目のアルゴンプラズマアーク溶解は Ar 雰囲気中で行った。本報告では主に第二段階目溶解条件と脱酸の状況を調査した結果を述べる。表 1 に第一段階目および第二段階目における溶解条件をまとめて示す。

表 1 本研究での溶解条件

	1st step	2nd step
Plasma gas	Ar-50%H ₂	Ar
Melting time (min)	15	5, 15, 30
Gas flow rate (L·min ⁻¹)	20	10, 20, 30
Plasma current (A)	500	300, 500, 600

図 3 に示すインゴットの Top, Middle および Inner 部について酸素濃度を不活性ガス融解-赤外吸収法 (ONH836, LECO) により、水素濃度を不活性ガスインパルス融解-熱伝導度法 (RHEN602, LECO) により定量した。

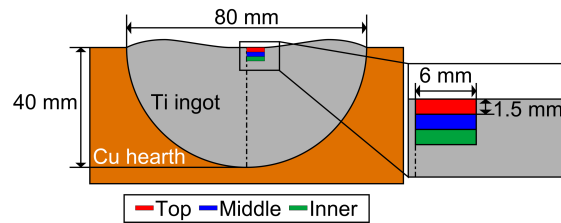


図 3 インゴット模式図と分析位置

4. 研究成果

(1) 研究の主な成果

①第二段階目溶解条件が酸素除去に及ぼす影響

図 4 に第二段階目溶解時間が酸素および水素濃度に及ぼす影響を示す。図中 with ht は酸素分析前にインゴットに対して脱水素処理を行ったことを示している。5分溶解では酸素は初期濃度から減少しておらず、水素濃度も 1mass%程度が残留している。図 4 の結果は第二段階目溶解時間として15分以上が必要であることを示唆する。図 5 および図 6 に第二段階目溶解におけるガス流量とプラズマ電流が酸素濃度に及ぼす影響を示す。ガス流量が 10 L·min⁻¹では酸素除去が十分に進行していないことから、ガス流量は増加するほど酸素除去に有利と判断した。プラズマ電流は低下するほど酸素濃度が低下している。プラズマ電流の低下はチタン融体温度を低下させる。溶存水素の存在が脱酸反応、(3)式、の進行には必須であり、溶存水素をチタン融体中に長時間保持できる低プラズマ電流 (低チタン融体温度) が(3)式の反応に有利なのかも知れない。

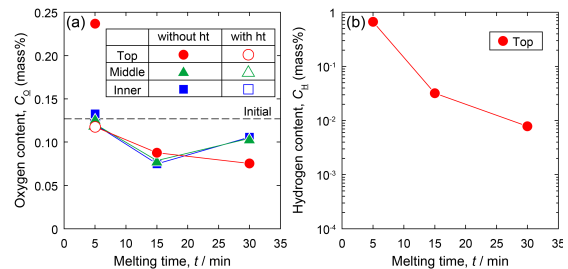


図 4 チタン融体中の(a)酸素および(b)水素濃度に及ぼす第二段階目溶解時間の影響

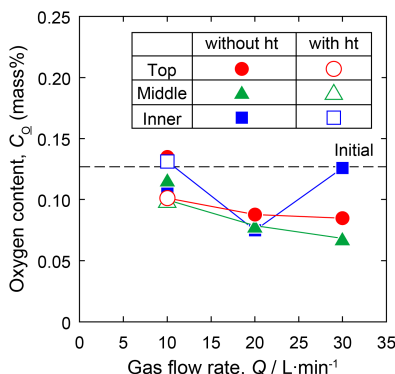


図 5 チタン融体中の酸素濃度に及ぼす第二段階目プラズマガス流量の影響

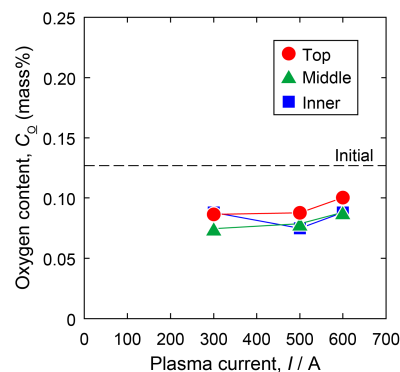


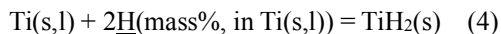
図 6 チタン融体中の酸素濃度に及ぼす第二段階目プラズマ電流の影響

以上のデータを踏まえ、最適第二段階目溶解条件として溶解時間 30 分、プラズマガス流量 30 L·min⁻¹、プラズマ電流 300 A および 600 A での酸素除去を調査することとした。反応速度や攪拌も含めた熔融領域増大の観点からは高プラズマ電流、すなわち高チタン融体温度、が有利と考えられるため、プラズマ電流は 2 種類設定した。

最適第二段階目溶解条件における各分析位置の酸素濃度を図 7 に示す。プラズマ電流 300 A の Top 部では 0.127mass% (1270 mass ppm) → 0.034mass% (340 mass ppm) へと顕著な酸素濃度の低下が観察された。プラズマ電流 600 A では全ての分析位置において 0.05mass% 程度まで酸素濃度が減少しており、融体が均一化していることが伺える。

図 8 に二段階プラズマアーク溶解プロセスにおける脱酸機構を示す[9]。図中の①のラインは第一段階目溶解におけるチタン融体中の溶存水素濃度と溶存酸素濃度から(3)式で決定される水蒸気分圧を用いて計算した溶存水素濃度と溶存酸素濃度の関係を、②のラインは第二段階目溶解で使用したアルゴンガスに含有される水蒸気分圧を用いて、(3)式により計算した溶存水素濃度と溶存酸素濃度の関係を示す。チタン融体温度は 2500 K と仮定した。第一段階目溶解（水素プラズマアーク溶解）では水素プラズマ中の水素ポテンシャルに応じたレベルまで溶存水素濃度が上昇する。その後の第二段階目溶解（アルゴンプラズマアーク溶解）で溶存水素が溶存酸素と反応して酸素除去反応の(3)式が進行する。溶存水素濃度が減少しながら酸素除去反応が進行するので、第一段階目溶解で導入される溶存水素濃度が高い方が有利となる。②第一段階目溶解における水素化物 (TiH₂) 形成

図 9 に第一段階目溶解後のチタンインゴット断面とプラズマ溶解面から取得した XRD パターンを示す。断面から熔融領域は表層の 10 mm 以下の部分であることが示唆される。加えて、熔融域では TiH₂ 形成が確認される。TiH₂ 形成反応は以下の式で表される。



(4)式の標準 Gibbs 自由エネルギー変化は以下の式で与えられる[11]。

$$\Delta G^\circ = -49056 + 61.16T \text{ (J, 1400–2000 K)} \quad (5)$$

TiH₂ の安定域をチタン融体温度およびチタン融体中の溶存水素濃度の関数として図 10 に示す。図中の青ラインはチタン水素化物 (TiH₂) 安定域とチタン安定域の境界を表している。本研究で得られたチタン融体中の溶存水素濃度は最大でも 2mass% 程度 (図 10 の紫ライン) であることから、第一段階目溶解中に TiH₂ は形成されないと考えられる。すなわち、

図 9 で観察された TiH₂ は溶解後の冷却時に形成されたと考えられる。図 10 中の緑ラインは各原子状水素ガス分圧に対応した溶存水素濃度の温度依存性を示している。本実験で採用した Ar-50%H₂ 雰囲気では原子状水素 (H(g)) 分圧は 0.67 atm と推算される。2mass% の溶存水素濃度は 2500 K 付近で達成される。これは第二段階目溶解におけるチタン融体表面温度が 2500 K 程度であることを示唆する。

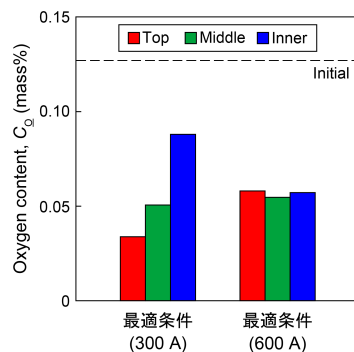


図 7 最適第二段階目溶解条件を採用した場合のチタン融体中の酸素濃度

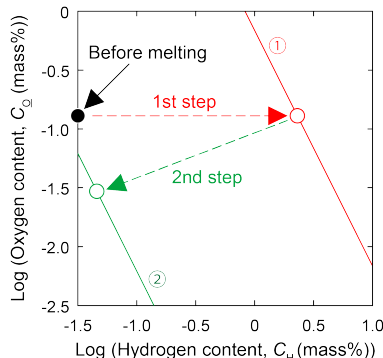


図 8 二段階プラズマアーク溶解プロセスにおける脱酸機構

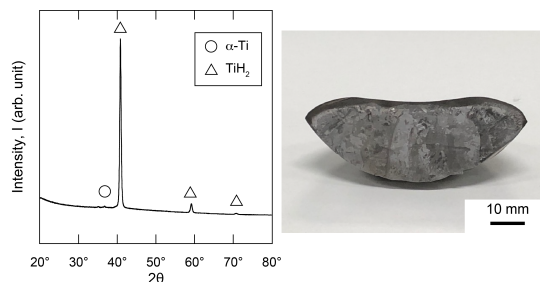


図 9 第一段階目溶解後のチタンインゴット断面とインゴット表面の XRD パターン

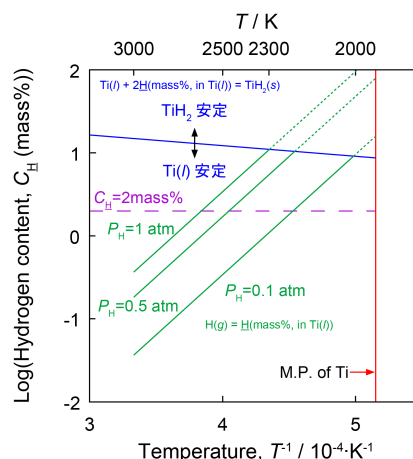


図 10 プラズマアーク溶解における TiH₂ 形成

③EPMA による酸素濃度分析

現在、チタンインゴット中の酸素は不活性ガス融解-赤外吸収法により定量分析している。EPMA でチタンの酸素濃度を定量できれば有効と考え、標準試料を使用した分析方法の検討を行った。その結果、試料表面に存在する自然酸化皮膜の影響は大きく、EPMA 分析直前にイオンミリングを行っても 0.2mass%以下の酸素濃度の定量は困難であった。一方で、それ以上の酸素濃度の分析は可能であった。初期酸素濃度 1.5mass%材 (250 g), 第一段階目溶解 (Ar-30%H₂, 30 分, 30 L·min⁻¹) +第二段階目溶解 (Ar, 20 分, 20 L·min⁻¹, プラズマ電流 500A) の二段階プラズマアーク溶解後のインゴットの酸素分析結果を図 11 に示す。不活性ガス融解-赤外吸収法と同様の結果が得られている。分析位置依存性に関しては EPMA の方がより詳細な情報を与える。

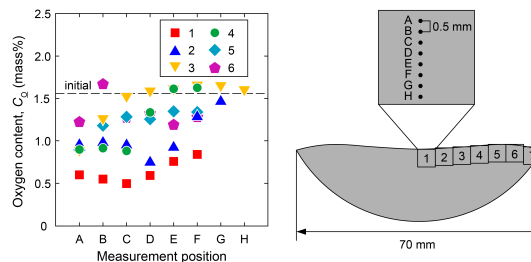


図 11 EPMA により行った二段階プラズマアーク溶解後のチタンインゴットの酸素濃度分析 (初期酸素濃度 : 1.5mass%)

(2) 国内外における位置づけとインパクト

「1. 研究開始当初の背景」で記述した通り、中国[7]と韓国[8]から公表された水素を利用した脱酸プロセスはこれまでに再現性が報告されていない。これらの実験は本研究の第一段階目溶解に相当しているが、本研究では第一段階目溶解のみで脱酸は進行していない。ドイツから報告されている Ca を利用したチタン融体からの脱酸も再現性に乏しい[12]。すなわち、本研究で確立した二段階プラズマアーク溶解法は世界で唯一のチタン融体からの脱酸プロセスと位置付けられる。

提案した二段階プラズマアーク溶解には以下の利点がある。

- ・ 固体チタンの脱酸と比較して高効率
- ・ 酸化生成物 (H₂O) はチタンインゴットに残留しない
- ・ 水素はチタンインゴットからの除去が容易
- ・ プラズマアーク溶解は既に工業的なチタン製造プロセスに適用されているので、現行の工程を大きく変更することなくチタン溶解に脱酸機能を付与することが可能となる

以上、本研究成果は実際のプロセスへの適用を期待させる点で他のプロセスと差別化されており、申請タイトルに記述した「300 mass ppm までの酸素除去」を達成することができたことも考えあわせると、チタン製造プロセス分野に与えるインパクトは極めて大きい。なお、本研究成果は国際特許出願に至った。

(3) 今後の展望

実用化に向けた検討を行う予定である。関連企業とは既に共同研究を開始した。関連企業と密接な連携をとりつつ、以下の課題に取り組みスケールアップを図る。

- ・ 融体の攪拌と脱酸レベルの関係の把握
- ・ プラズマ溶解におけるチタン融体温度や流動の実験的・理論的解析

参考文献

- [1] 成島尚之: 軽金属, 55 (2005) 561–565.
- [2] T. Narushima and Y. Sugizaki, Proc. the 14th World Conf. on Titanium (Ti-2019), (2020), accepted.
- [3] M.A. Iman and F.H. Drees: JOM, 62 [5] (2010) 17–20.
- [4] O. Takeda and T.H. Okabe: JOM, 71 (2018) 1981–1990.
- [5] Y. Zhang, Z.Z. Fang, P. Sun, T. Zhang, Y. Xia, C. Zhou and Z. Huang: J. Am. Chem. Soc., 138 (2016) 6916–6919.
- [6] C. Zheng, T. Ouchi, A. Iizuka, Y. Taninouchi and T.H. Okabe: Metall. Mater. Trans. B, 50 (2019) 622–631.
- [7] Y. Su, L. Wang, L. Luo, X. Jiang, J. Guo and H. Fu: Int. J. Hydrogen Energy, 34 (2009) 8958–8963.
- [8] J.-M. Oh, K.-M. Roh and J.-W. Lim: Int. J. Hydrogen Energy, 41 (2016) 23033–23041.
- [9] M. Watanabe, F. Sato, R. Abe, K. Ueda, D. Matsuwaka, F. Kudo and T. Narushima: Metall. Mater. Trans. B, 50 (2019) 1553–1558.
- [10] V. Dembovský: Plasma Metallurgy: The Principles, Materials, Science Monographs, 23, Elsevier, Amsterdam, 1985, pp. 71–72.
- [11] M.W. Chase, Jr., NIST-JANAF Thermochemical Tables, fourth ed. Part II, pp 1261, 1341, American Institute of Physics, New York (1998).
- [12] M. Bartosinski, S. Hassan-Pour, B. Friedrich, S. Ratiev and A. Ryabtsev: IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng., 143 (2016) 012009.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 M. Watanabe, F. Sato, R. Abe, K. Ueda, D. Matsuwaka, F. Kudo and T. Narushima	4. 巻 50
2. 論文標題 Deoxidation of Ti melt by newly developed two-step plasma arc melting process using hydrogen	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Metall. Mater. Trans. B	6. 最初と最後の頁 1553-1558
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11663-019-01608-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 F. Yamashita, Y. Ide, S. Kato, K. Ueda, T. Narushima, S. Kise, K. Ishikawa and M. Nishida	4. 巻 9
2. 論文標題 Effect of nonmetallic inclusions on fatigue properties of superelastic Ti-Ni fine wire	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Metals	6. 最初と最後の頁 999
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/met9090999	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 K. Ueda, M. Omiya, Y. Hirose and T. Narushima	4. 巻 -
2. 論文標題 Development of + -type biomedical Ti-Nb alloys with high oxygen content	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Proceedings of The 14th World Conference on Titanium (Ti-2019)	6. 最初と最後の頁 accepted
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Narushima and Y. Sugizaki	4. 巻 -
2. 論文標題 Recent activities of titanium research and development in Japan	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Proceedings of the 14th World Conference on Titanium (Ti-2019)	6. 最初と最後の頁 accepted
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 成島尚之, 上田恭介, 阿部来紀	4. 巻 7
2. 論文標題 水素プラズマを利用したチタン融体からの酸素除去	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 軽金属	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 成島尚之
2. 発表標題 水素プラズマを利用したチタン融体からの酸素除去の可能性
3. 学会等名 日本金属学会チタン製造プロセスと材料機能研究会第5回講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Ueda, M. Omiya, Y. Hirose and T. Narushima
2. 発表標題 Development of + -type biomedical Ti-Nb alloys with high oxygen content
3. 学会等名 The 14th World Conference on Titanium (Ti-2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Narushima and Y. Sugizaki
2. 発表標題 Recent Activities of Titanium Research and Development in Japan
3. 学会等名 The 14th World Conference on Titanium (Ti-2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 成島尚之
2. 発表標題 材料工学における熱力学の役割
3. 学会等名 学際・国際的高度人材育成ライフイノベーションマテリアル創製 共同研究プロジェクト 第7回生体医療・福祉材料分野研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 阿部来紀、渡辺将仁、上田恭介、松若大介、成島尚之
2. 発表標題 水素プラズマアーク溶解を用いた溶融チタンの脱酸
3. 学会等名 日本金属学会第166回大会(2020年春期)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 廣瀬祐介、上田恭介、成島尚之
2. 発表標題 + 型Ti-5Nb合金の組織および機械的特性に及ぼす酸素濃度の影響
3. 学会等名 日本金属学会第165回大会(2019年秋期)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上田恭介、廣瀬祐介、大宮正仁、成島尚之
2. 発表標題 高酸素含有 + 型Ti-5Nb合金の組織と機械的特性
3. 学会等名 軽金属学会第136回春期大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 METHOD FOR PURIFYING TITANIUM MATERIAL	発明者 MATSUWAKA D, NARUSHIMA T, UEDA K	権利者 KOBE STEEL, LTD.
産業財産権の種類、番号 特許、W02019088007	出願年 2019年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	上田 恭介 (Ueda Kyosuke) (40507901)	東北大学・工学研究科・准教授 (11301)	