



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	(CaCl ₂ +CaO)溶融塩電解による Ti-6Al-4V 合金の還元合成
Author(s)	酒井, 博; 岡, 佑一; 鈴木, 亮輔
Citation	日本金属学会誌, 72(12), 921-927 https://doi.org/10.2320/jinstmet.72.921
Issue Date	2008-12-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/74864
Type	journal article
File Information	J. Jpn. Inst. Met. 72(12) 921.pdf



(CaCl₂ + CaO)溶融塩電解による Ti-6Al-4V 合金の還元合成

酒井 博* 岡 佑一* 鈴木亮輔

北海道大学工学研究科材料科学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 12 (2008), pp. 921-927
Special Issue on Strategy for Ubiquitous Titanium Alloys
© 2008 The Japan Institute of Metals

Synthesis of Ti-6Al-4V Alloy by the Electrolysis of Molten CaCl₂ + CaO

Hiroshi Sakai*, Yuichi Oka* and Ryosuke O. Suzuki

Department of Materials Science, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-8628

A new process is developed to synthesize the precious alloy directly from the oxide mixtures. This process consists of calciothermic reduction in molten CaCl₂ and electrochemical reaction for the recovery of Ca from CaO in the same bath. The molten CaCl₂ can dissolve Ca and CaO for complete reaction. The oxide mixture consisting of TiO₂, Al₂O₃, and V₂O₅ was prepared. Either a simple mixture of oxides or its calcined sample was reduced in the molten CaCl₂ + CaO. The obtained metallic powder was identified as α -Ti single phase and it contained only about 3000 mass ppm oxygen. Although its metallic composition was close to Ti-6Al-4V, this reduced powder had a broad compositional distribution. This inhomogeneous distribution was improved by the subsequent sintering in argon.

(Received June 2, 2008; Accepted August 27, 2008)

Keywords: titanium alloy, calciothermic reduction, molten salt, electrolysis, calcium chloride

1. 緒 言

Ti-6Al-4V 合金は純 Ti と比べ、引張強さ、耐力が向上しており、機械的性質、熱処理性、溶接性などの高い性能をバランス良く持った合金である。これらの性質より、特に負荷のかかる航空機の主翼外皮やエンジン部のファンなどに利用され、また、高い弾力性を有することからゴルフヘッド材をはじめ、テニスやバドミントンのラケットなどさまざまなスポーツ用品としても利用されている。

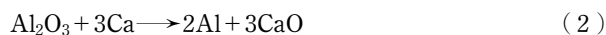
現在この Ti-6Al-4V 合金は、構成元素となる金属単体同士をアーク溶解で混合し、製造している。しかしながら、合金化以前にそれぞれの金属単体を生産するためのプロセスが存在し、また、アーク溶解などの高エネルギープロセスを採用しているため、結果として合金の量産化においてコストを押し上げている。すなわち、Ti は鉱石酸化物 TiO₂ を塩化物 TiCl₄ に変えた後、これを Mg 還元するクロール法が、Al はバイヤー法による純 Al₂O₃ 製造後、ホールエルー法による溶融塩電解¹⁾が、V は Al によるテルミット還元²⁾が、それぞれ採用されている。このように酸化物を一度金属に還元し、その後合金として製造するのでエネルギー消費が大きく高コストであり、製造プロセスに長時間を要するので、この Ti-6Al-4V 合金を多量に使用する際の障害となっている。

Ti のような難還元性元素を含む合金を酸化物混合体から

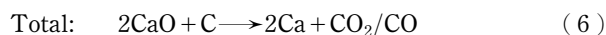
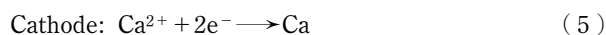
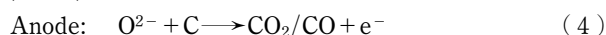
直接製造する方法として Ca 共還元法というプロセスが知られている。この方法の特徴として、酸化物混合体を原料として Ca で還元すると同時に合金化でき、プロセスの簡素化が可能となり安価な合金が製造できる、という利点がある。しかしながらこの方法では還元剤である Ca の生成を別の系で行わなければならない、結果として高コストになるという欠点も存在する。

そこで本研究では、反応系の中で Ca の還元力を連続して利用可能とされる溶融 CaCl₂ を用いた CaO 電解・Ca 熱還元一体型還元法³⁻⁹⁾(以下 OS 法と略記)を Ca 共還元法に適用して Ti-6Al-4V 合金の還元合成を試みた。

TiO₂, Al₂O₃, V₂O₅ 混合体の還元に応用した場合についての OS 法の原理図を、本実験における実験装置図に併せて Fig. 1 に示す³⁻⁹⁾。本法は CaCl₂ に CaO を添加した溶融塩中で 2 つの反応を同時に行う。すなわち、酸化物混合体を Ca により熱還元する反応式(1), (2), (3)と、



酸化した還元剤 CaO の電解・再生である電気化学反応式(4), (5), (6)



を同時に一つの容器で行うプロセスであり、連続的に酸化物混合体の熱還元と CaO の電気分解を行う。カソードでは還

* 北海道大学大学院生 (Graduate Student, Hokkaido University)

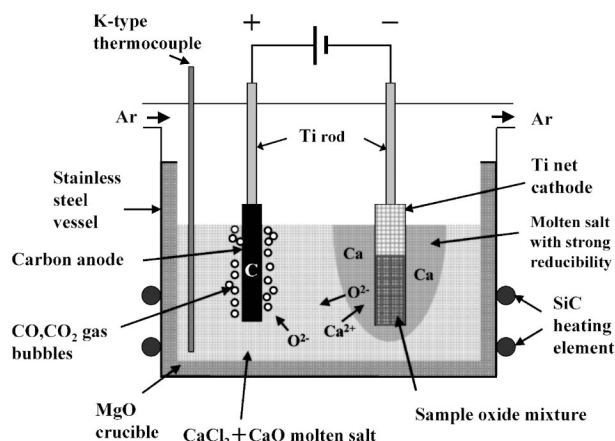
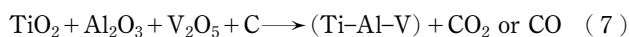


Fig. 1 Illustration of experimental apparatus.

元力を持った Ca が発生し、液体 Ca もしくは CaCl_2 に溶解した形で存在する。この Ca を用いて Ti-6Al-4V の還元合成を行う。アノードでは CO 、 CO_2 が発生し、気体となって熔融塩から除去される。

総括反応は酸化物混合体の C による還元式 (7) となる。



つまり原理的には電気と C を消費し、 CO 、 CO_2 を排出するプロセスとなり、その他の物質はリサイクルされ、連続的に使用できる。

このプロセスでの CaO の電解は、熔融 CaCl_2 が CaO を約 20 mol% 溶解するという性質を利用しており、カソード付近では Ca の活量を増加させ、CaO の活量を減少させる³⁻⁹⁾。CaO の分解電圧は CaO の活量 a_{CaO} によりわずかに変化するが 1173 K でおよそ 1.6 V であり、熔融 CaCl_2 の分解電圧は 3.21 V である。Ca を発生させるが、溶媒の分解すなわち塩素発生を防ぐためには 3.21 V 以下かつ 1.6 V 以上で電解をする必要がある。

OS 法を用いた酸化物混合体の還元合成として Ti-V 合金¹⁰⁾や Ti-Cr₂ 合金¹¹⁾、Ti-V-Cr 合金¹²⁾が報告されている。例えば Ti-V 合金では、目標組成 30 mol% Ti に対し ± 5 mol% Ti 以内の組成変動であり、酸素濃度 5430 ppm、粉末一次粒径が数 μm の試料を得ることに成功している¹⁰⁾。焼結が Ti-V 合金の組成均一性促進に効果があり、組成変動は純金属同士から注意深く作製したアーク溶解材と同程度かそれ以下であったと報告されている。また、Ti-V-Cr 合金でも、酸素濃度が 2000 ppm 程度まで低減した均一な合金が得られたと報告されている¹²⁾。このように OS 法を Ca 共還元法に適用することで、還元と合金化が同時に行えることが少しずつであるが実証されてきている。

本研究では、さまざまな金属の新しい製錬プロセスとして提案されてきた OS 法を Ti-6Al-4V に適用し、酸化物から直接、本合金を還元合成することを試みる。過去の研究より、Ca と反応せず金属間化合物を形成しない Ti^{3-9,13)}、V¹⁴⁾ は純金属に還元されることが報告されているが、Al は熔融塩中の Ca と反応し、金属間化合物を形成する。また、酸化物混合粉末から合金を作ることに関してはあまり前例が知られていない。本研究の目的は、酸化物である TiO_2 、 Al_2O_3 、 V_2O_5

の粉末混合体から直接 Ti-6Al-4V 合金の製造を試み、酸素濃度や各元素の分布状態を調査する。また、実際に合金として使用する際は合金粉末に熱処理を施すので、本実験で得られた粉末試料に熱処理を施し、市販の Ti-6Al-4V 合金との比較、検討を行う。

2. 実験方法

出発材料として 2 種類の試料を用意した。第一の試料は TiO_2 (和光純薬製、ルチル型、特級、300 メッシュ以下)、 Al_2O_3 (和光純薬製、 α アルミナ、特級、300 メッシュ以下)、 V_2O_5 (太陽鋳工製、純度 99.9%、300 メッシュ以下) 粉末を目標組成である Ti-6Al-4V になるよう計量し、乳鉢で充分混合した試料である。第二は、この酸化物混合粉末をさらに圧粉し、大気中、1400 K で 234 ks 焼結させた後、乳鉢で 100 メッシュ以下に細かく粉碎した試料である。以後、混合のみの試料を「Raw」、焼結処理を行った試料を「Sintered」と表記する。

Fig. 1 に実験装置の模式図を示す。緻密質 MgO るつば (内径 90 mm、深さ 200 mm、厚さ 6 mm) に CaCl_2 (和光純薬製、特級)、CaO (和光純薬製、特級) を 99.5 mol% および 0.5 mol% の組成比になるようにそれぞれ 600 g および 1.53 g を充填した。アノードとして黒鉛棒 (直径 10 mm)、カソードとしてチタンネット (100 メッシュ)、および熱電対をるつば上部に配置した。チタンネットの形状は直径 8 mm もしくは 15 mm で、高さが 60 mm 程度になるようネットを円筒状に丸めたものである。底部に Ti もしくは Ti-6Al-4V の薄い金属円板を付け、円柱形に成形した。このチタンネットの中に上述の酸化物混合粉末 (1.0~1.5 g) を充填した。真空排気後、873 K まで 18 ks で昇温した。これは MgO 坩堝の急熱を回避したためであり、また CaCl_2 の脱水促進のためである。さらに 873 K で 25.2 ks 真空中で保持して脱水反応を促進させた。その後高純度 Ar ガス雰囲気下で、1173 K に昇温し、1173 K で電極を所定の位置に下ろし、3.1 V で定電圧電解を行った。実験温度 (1173 K) は CaCl_2 の融点 (1048 K) より若干高い。また電圧 (3.1 V) は CaCl_2 及び CaO の理論分解電圧 (3.21 V、1.63 V) の間に設定した。酸化物混合粉末を還元するために必要な Ca を電解により発生させるが、試料装填量や電極間距離の相違により、同じ電解時間でも通電量が異なるので、所定量の TiO_2 、 Al_2O_3 、 V_2O_5 を過不足無く還元させる Ca の発生に要する理論電気量を Q_0 、実際供給した電気量を Q とし、 $Q/Q_0 = 100 \sim 500\%$ の条件で電解を行った。また、温度、電圧、電流等の経時計測値は Agilent 社製のデジタルボルトメーター (34970A) を用い、PC に接続して約 2 秒間隔でデータの収集・記録を行った。

電解終了後、直ちにカソードを熔融塩から引き出し、Ar 中で室温まで冷却した。冷却後、チタンネットより取り出した試料を、蒸留水を用いた超音波洗浄を用い、遠心分離を用いることにより試料を沈降させ、上澄み液を取り除いた。これを繰り返し、さらに酢酸、蒸留水で付着した CaCl_2 及び CaO を除去後、エタノール、アセトンで洗浄し真空乾燥を行った。得られた試料に対して必要に応じ、X 線回折

(XRD)による相の同定(Philips 社 X'Pert Pro), 不活性ガス中溶解赤外線吸収法による酸素濃度分析(LECO 社 TC-500), 及び走査型電子顕微鏡(SEM)による試料表面の観察及び元素の定量分析(EPMA, 日本電子 JXA-8900)を行った。

また, 還元実験で得られた酸素濃度 3000 ppm 前後の低酸素試料を用い, 直径 10 mm の金型に 250 MPa の圧力をかけてペレットを作製した。このペレットを Ar 雰囲気中で 1400 K, 86.4 ks 加熱して焼結させた。冷却時には多量の Ar を流して速やかに冷却した。

3. 実験結果および考察

3.1 電流密度と電解時間の関連性

溶融塩中での還元時における電流密度と電解時間の関係を Fig. 2 に示す。Fig. 2 は Raw, Sintered 共に $Q/Q_0=500\%$ のときを示し, 電流密度は電流値をアノードのみかけの表面積で割った値で示した。

Fig. 2 より, 電解初期には 3~4A 程度の大電流(電流密度 $3.0\sim5.0\times10^3\text{ A/m}^2$)が 2~4 s 流れた後, 急激に電流が減少し, その後緩やかに減少し, 最終的に電流値がほぼ一定になることが明らかになった。

初期に一時的に大電流が流れる理由のひとつは, CaO の初期濃度が高く, 溶融塩の導電性が高くなったためだと考えられる。

その後, 投入した CaO の電解によってある程度まで Ca 濃度が増加し, 酸化物の還元が生じ始める。イオン性液体の (CaCl₂+CaO) 溶融塩の通電には酸素イオンが必要であるが, 還元が進行すると溶融塩中の酸素イオンが式(4)に示したように一酸化炭素や二酸化炭素として外に排出され, 溶融塩中の電荷の移動を担うイオンの量が減少する。この溶融塩中のイオン量の減少が電流値の緩やかな減少に起因していると考えられる。

最終的に電流値がほぼ一定になる, つまり, 長時間経過後試料中の酸素量が非常に少なくなるが電流値がゼロにならない原因は, 逆反応であるカルシウムによる一酸化炭素および

二酸化炭素の還元が主な反応となるためだと考えられている¹⁴⁾。

また, 電解実験全体にわたって, 電流値が一時的に増減することが頻繁に観察された。Fig. 2 に示したように, これは Raw と Sintered の試料の両者に共通している現象であった。これは陽極表面で気泡が発生離脱を繰り返すことで, 一時的に電流値が変化したためだと考えられる。このことは黒鉛電極表面が電解の前後で空隙が生じるように損耗していることから伺える。

Fig. 3 は電解前, 電解後の炭素電極の写真である。例えば電解前は直径 10.02 mm であったが, 溶融塩に浸かった部分は直径 9.87 mm と全体的に減少し, 減少した中でさらに部分的に気泡が生じて減少したような窪みが観察された。これは電極である炭素が電解中に生じた酸素イオンと結合して一酸化炭素および二酸化炭素として排出される際に生じたものと考えられる。

なお, 各実験で流れる電流値が異なっていたが, 試料の量や焼結の有無などの試料側の条件とは関連性が認められなかった。よって, 実験毎の電流値が変化する要因は試料側の条件ではなく, 電極間距離や電極の浸漬面積などの電極の設置条件であり, これらを改良させることで電流がより流れやすくなり, 電解の効率がより向上すると考えられる。

3.2 酸素濃度と電気量の関連性

通電量と混合粉末中の酸素濃度の相関について検討を行う。実験条件および酸素分析結果, XRD による相同定結果を纏めて Table 1 に示した。

3.2.1 Raw 試料の還元

$Q/Q_0=100\sim500\%$ で電解を行った際の酸素濃度と電気量の関係を Fig. 4 に示す。酸素分析は試料の回収, 洗浄後 0.05~0.1 g を取り出し, 繰り返し分析を行ったもので, 少なくとも 3 回の分析値の平均値とそのばらつきを示した。

$Q/Q_0=111\%$ の電気量を流した Exp. 1 の結果, 黒色粉末

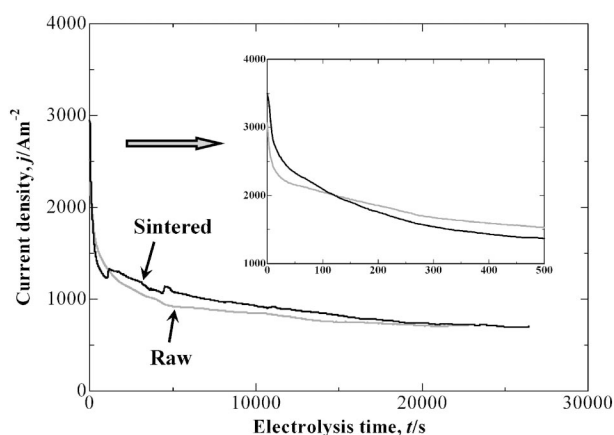


Fig. 2 Relationship between current density and electrolysis time.

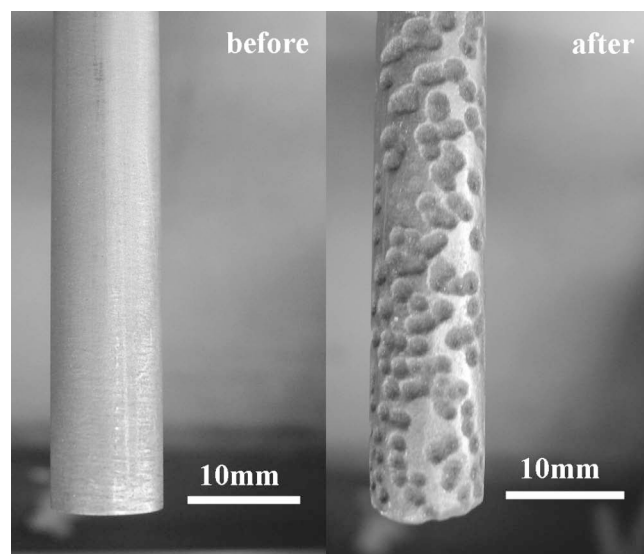


Fig. 3 Photographs of the carbon electrode before electrolysis and after electrolysis.

Table 1 Summary of experimental results.

Run	Starting Oxide	Supplied charge Q/Q_0 (%)	Oxygen concentration (mass%)	Phases identified by XRD
		0	40.6	TiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5
Exp. 1	Raw	111	8.9 ± 1.4	$\text{TiO}_{0.325}$
Exp. 2	Raw	187	5.5 ± 0.7	$\text{TiO}_{0.325}$, TiC
Exp. 3	Raw	200	4.5 ± 0.4	α -Ti, $\text{TiO}_{0.325}$
Exp. 4	Raw	289	1.0 ± 0.08	α -Ti, TiC
Exp. 5	Raw	502	0.32 ± 0.02	α -Ti
Exp. 6	Raw	517	0.30 ± 0.02	α -Ti
Exp. 7	Sintered	115	*a 8.0 ± 0.3	$\text{TiO}_{0.325}$, Ti_3Al
			*b 24.6 ± 1.2	Ti_2O , CaTiO_3
Exp. 8	Sintered	125	7.5 ± 0.9	$\text{TiO}_{0.325}$
Exp. 9	Sintered	174	5.3 ± 0.4	$\text{TiO}_{0.325}$, TiC
Exp. 10	Sintered	351	1.9 ± 0.2	α -Ti
Exp. 11	Sintered	490	1.8 ± 0.2	α -Ti, Ti_3Al
Exp. 12	Sintered	517	1.5 ± 0.2	α -Ti

*a : outer part of the columnar sample, *b : inner part of the columnar sample.

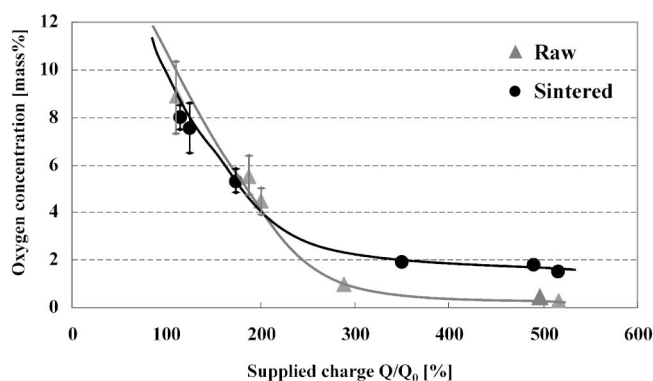


Fig. 4 Relationship between oxygen concentration and supplied charge.

が得られた。この試料の XRD 測定を行ったところ、Ti の低級酸化物である $\text{TiO}_{0.325}$ の単相であった。この $\text{TiO}_{0.325}$ は状態図によれば実験温度 1173 K では α -Ti として存在している¹⁵⁾。同様に電気を 500% まで変化させて実験を行い、得られた試料の XRD による相同定を行った。結果を Table 1 に示す。Fig. 2 に示す電圧 500% の電圧曲線に各々の電圧を与えた Table 1 の結果を照らし合わせて考察を行ったところ、急激に電圧が減少する 2~5 ks、即ち 100~200% の電圧を与えた段階で酸化物の還元が終了し、緩やかに電圧が減少している 5 ks 以降(電圧 200% 以上)で各金属の脱酸が行われていることが判明した。

なお、電圧 $Q/Q_0 = 187\%$ の Exp. 2 では、灰色に焼結した 1 mm 程度の粒状粉末が得られた。電圧を多くした実験ではこのように強く焼結していたので、粉碎後に洗浄し、分析を行った。

電圧 Q/Q_0 が約 500% になると酸素濃度が 3000 ppm まで脱酸が進行し、XRD の相同定の結果では α -Ti の単相と

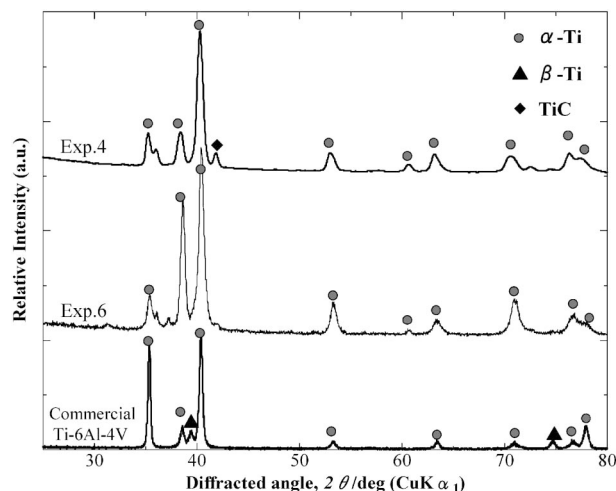


Fig. 5 XRD patterns of the samples obtained at Exp. 4 and 6, and that of Ti-6Al-4V bulk.

なった。この酸素濃度 3000 ppm は、市販の Ti の品質(JIS3 種)に相当する。一方、Ti-6Al-4V 合金の XRD を測定したところ(Fig. 5)、 $\alpha + \beta$ の 2 相共存で Ti が存在していることがわかった。本試料のように低酸素濃度である場合、Ti-O 状態図¹⁵⁾では実験温度 1173 K において、 β -Ti として存在するので、本試料は炉内の遅い冷却過程において β から α に変態したと考えられる。

以上、Raw 試料では、電解初期において、電圧量の増加と共に急激に還元が進行し、電解終期では、緩やかになるが徐々に脱酸が進行し、500% の電圧量を与えることで酸素濃度 3000 ppm まで脱酸が進行した。

3.2.2 Sinter 試料の還元

大気中、1400 K、234 ks で焼結した Sintered 試料の XRD 測定結果では、焼結前後で相の変化はほとんど見られず、 TiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 の混合したピークが検出された。また、SEM による表面観察の結果、焼結・粉碎を行うことで粒径が小さくなり、空隙の多い形態となっていた。

次に本試料の酸素濃度と電圧量の関係性について Fig. 4 に示す。

電圧 $Q/Q_0 = 115\%$ で行った Exp. 7 の結果では、回収した試料が同心円状に 2 層に分かれていた。XRD 測定の結果、Table 1 に示したように外側には主成分として Ti の低級酸化物である $\text{TiO}_{0.325}$ と Ti_3Al が、内側にはより酸素濃度の高い CaTiO_3 および Ti_2O が存在していた。Exp. 1 では見られなかった Ti_3Al は圧粉成形および焼結を行ったことで、Ti とより反応しやすくなったために生成したと考えられる。

$Q/Q_0 = 174\%$ の電圧量を流した Exp. 9 の結果では、2 層分離は認められず、Exp. 2 と同様に、 $\text{TiO}_{0.325}$ と TiC が検出された。還元の初期段階では Raw 試料と Sintered 試料では酸素濃度の低下速度率に関してさほど差は見られなかった。

$Q/Q_0 = 300\%$ 以上の通電量の実験では α -Ti が同定されるが、分析酸素濃度は 1.5~2.0% と高くなり、Raw 試料と比べ脱酸があまり進行しなかった。Fig. 6 は共に $Q/Q_0 = 517\%$ の電圧量を与えたときの Raw 及び Sintered 試料の SEM 写真である。Raw 試料では気孔が多数存在していたの

に対して、Sintered 試料では表面に凹凸が見られるものの、試料内部まで到達するような気孔はあまり見られなかった。これより、試料内部まで還元剤である Ca が到達し難い Sintered 試料では、脱酸が内部まで進行せず、電気量を増加させても酸素濃度が低下し難かったと考えられる。

以上、焼結処理を施した Sintered 試料では、電解初期においては Raw 試料と同様に、電気量の増加と共に急激に還元が進行し、Ti₃Al も観察されたが、電解後期では、脱酸は停滞し、Raw と同等の低酸素濃度までは脱酸が進行しなかった。

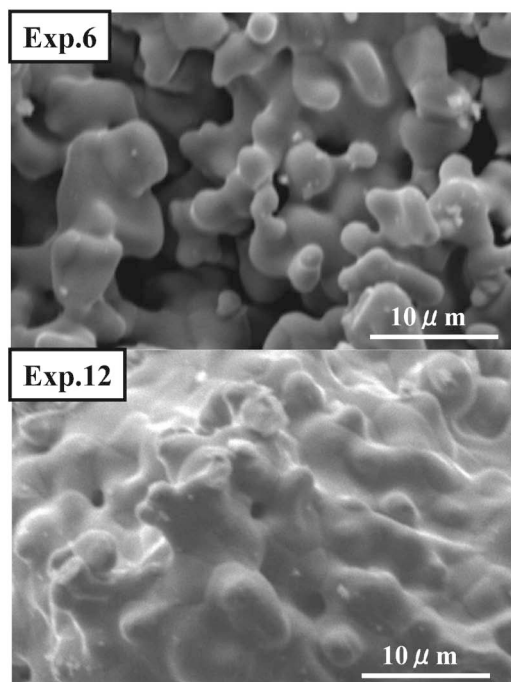


Fig. 6 SEM images of the samples recovered in Exp. 6 and Exp. 12.

3.3 各元素の分布状況

3.3.1 均一性

酸素濃度が 3000 ppm と最も低下した Exp. 6 で得られた試料に絞って以下の定量分析を行った。

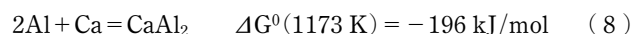
SEM 写真と各元素の元素マッピングの結果を Fig. 7 に示す。これより 50 μm という広範囲の元素マッピングの結果では、多少ばらつきがあるものの Al, V が単体で存在している部分は無く、Ti と共に存在している。すなわち、50 μm というスケールでは各元素がほぼ均一に分布していた。また、試料が凹凸のある粉末なので、場所によって元素が正確に定量し難い可能性があるため、スポットサイズを 1 μm 以下に絞って場所ごとの元素の定量分析を行った。

Fig. 8 は実験温度 1173 K での Ti-Al-V 三元系状態図¹⁶⁾で、定量分析で得られた 9 組成を重ねて示した。分析場所によって目標組成に対してかなり組成がばらついている。Fig. 7 に示したように、粒径が大きく、比較的平滑な部分では Ti が多く含まれ、凹凸が多く粒径の小さい部分では、目標組成に対して Al, V が多く存在していた。

状態図¹⁵⁾によれば、温度が低下すると添加元素が固溶した β-Ti は α-Ti に変態する。故に、冷却の過程で β→α に相変態したために β-Ti に固溶していた元素は析出したと考えられる。従って、試料の急冷を行って残留 β-Ti を増やせば、より均一な組成を得ることができると期待される。

3.3.2 Al₂O₃ の還元

Al₂O₃ は還元されると式 (8) のように溶融塩中の Ca と反応して CaAl₂ を生成する可能性があった。



しかしながら、Fig. 8 で示したように Al は Ti の化合物もしくは固溶体として存在したことが確認された。

本実験における 3 種の元素の最低級酸化物の熱力学的な安定性をデータベース¹⁷⁾より酸素 1 モルあたりの反応の自

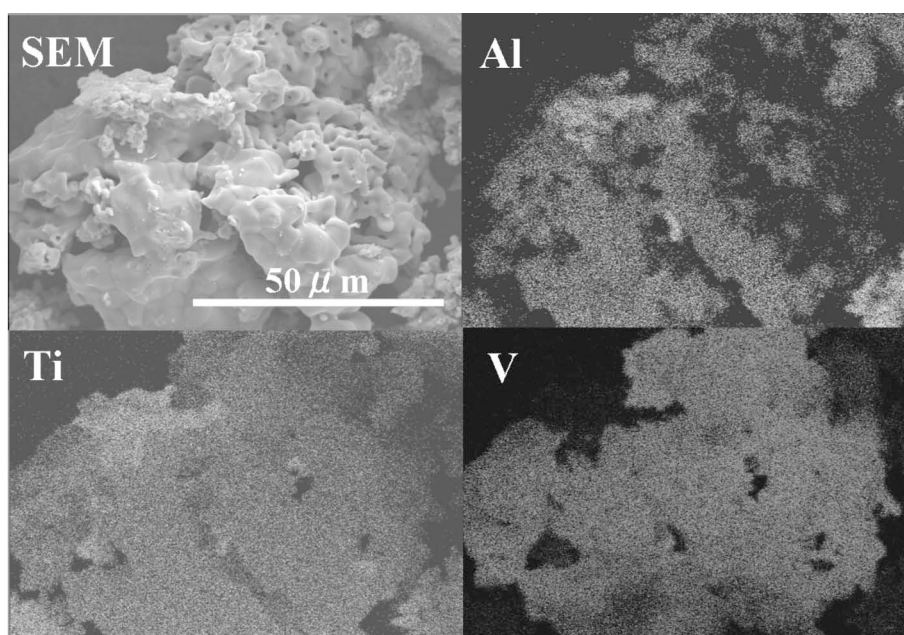
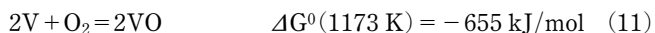
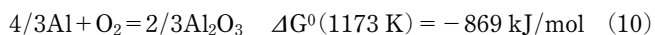
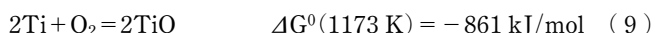


Fig. 7 SEM image and distribution of Ti, Al, and V in the sample of Exp. 6.

由エネルギー変化として示せば,



となる. 式(9)–(11)より, AlはTiより難還元性であるから, Al_2O_3 が還元される際には Al_2O_3 の周囲に金属Tiがすでに存在している. よって Al_2O_3 が還元されると同時にAlが固溶し易い金属Tiに拡散して固溶する. 故に熔融塩から供給される過剰のCaとの反応は検出されなかったと考えられる.

3.4 熱処理実験

実際に合金として使用する際は本粉末を圧粉成形し, その後焼結のための熱処理を行うので, その工程の間に各元素の

拡散が進行してより均一な組成が得られると期待される. そこで本研究で得られた低酸素濃度の合金粉末を圧粉成形した後, 1400 K, 86.4 ks 熱処理を行った.

Fig. 9は熱処理後の試料のXRDによる相同定の結果を示したもので, 市販のTi-6Al-4V合金と比較を行った. これより本実験で行った試料でも, 市販のTi-6Al-4V合金とほぼ同じピークが検出され, $\alpha + \beta$ の2相共存となっていることが明らかになった.

Fig. 10はExp. 6で得られた低酸素濃度の合金粉末に熱処理を施した試料のSEM写真と各元素の分布状態を表したものである. 還元粉末の元素マッピング(Fig. 7)と比べて各元素はより均一に分布している. またFig. 8と同様に, 場所ごとにおける元素の定量分析を行った. Fig. 11に状態図¹⁶⁾

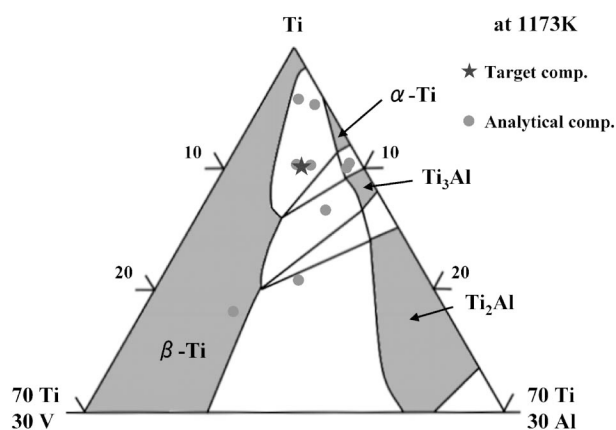


Fig. 8 Phase diagram of the Ti-Al-V ternary system¹⁶⁾ and quantitative analysis of the sample recovered in Exp. 6.

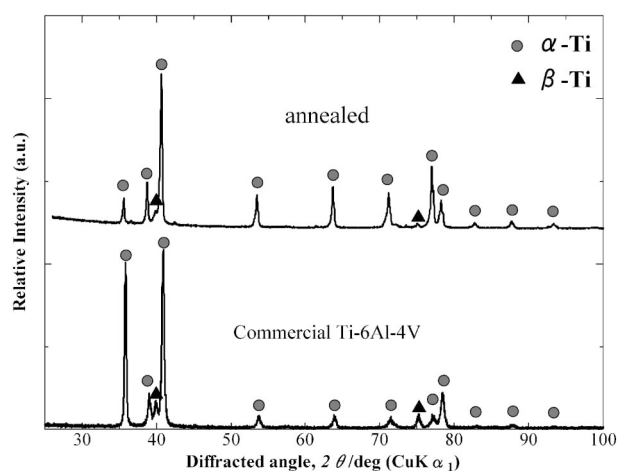


Fig. 9 XRD patterns of the annealed sample and commercial Ti-6Al-4V alloy.

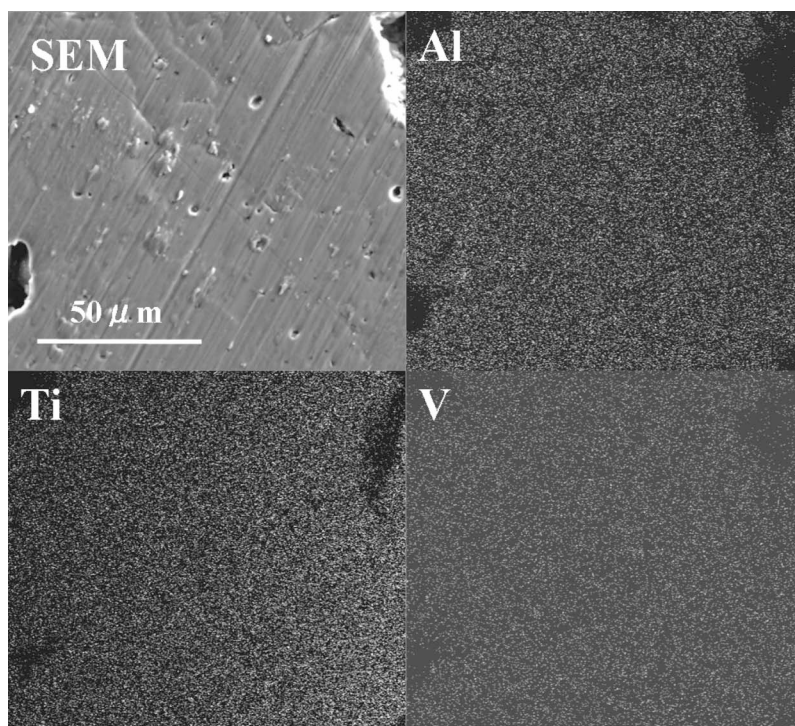


Fig. 10 SEM image and distribution of Ti, Al, and V in the sample annealed at 1400 K for 234 ks in Ar.

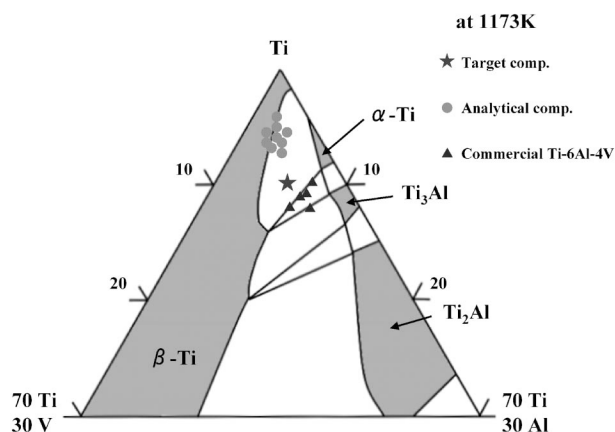


Fig. 11 Phase diagram of the Ti-Al-V ternary system¹⁶⁾ and quantitative analysis of the annealed sample.

と重ねて定量分析の結果を示す。分析場所ごとに多少ばらつきはあるものの、各元素の組成変動は $\pm 1.1\%$ 程度であった。また、比較対象として市販の Ti-6Al-4V の元素の定量分析を行ったところ、Al は $7.9 \pm 0.5\%$ 、V は $3.9 \pm 1.3\%$ であったので、熱処理材の元素の偏析は市販品と同程度にまで改善されたといえる。このように、熱処理を行うことで各元素はより均一に分布することが確認できた。しかしながら、Fig. 11 に示したように、標準試料として用いた市販の Ti-6Al-4V の EDS 定量分析値が Al の目標組成に対してずれが生じていることから、この分の補正を考慮すれば、熱処理を行った試料の Al の分析値 $3.0 \pm 0.6\%$ はさらに低い約 2.5% と補正すべきである。この Al の減少は、還元時に若干ながら液体 Al となってカソードの外部に流出したためだと考えられている。

予め出発材料である Al₂O₃ の量を多めに添加したり、熱処理時間及び熱処理温度を変化させることで、この点は改善でき、目標組成である Ti-6Al-4V の組成により近づけることは可能であろう。

以上、還元粉末試料に熱処理を施すことで粉末試料時の元素の偏析は改善されることが EPMA による元素分析の結果から確認でき、酸化物混合粉末を出発材料として還元合成を行った試料でも、アーク溶解で製造した市販の合金に比べて遜色のない合金を製造できることが明らかになった。また、熱処理実験において、電解還元時では困難だった試料の冷却速度を向上させることで、市販品と同じ $\alpha + \beta$ の 2 相共存のチタン合金が製造可能であることが実証された。

4. 結 言

本研究では OS 法による Ti-6Al-4V 合金の還元合成を目指し、酸化物である TiO₂、Al₂O₃、V₂O₅ 粉末を混合し、溶融塩 CaCl₂ + 0.5 mol% CaO 中で実験温度 1173 K、印加電圧

3.1 V として電解実験を行った。また、電解実験で得られた合金粉末に熱処理を施して実際に合金ペレットを試作した。得られた知見は、以下の通りである。

(1) OS 法により、酸化物混合粉末から直接合金粉末を得ることが可能である。

(2) Raw 試料では、500% の電流量を与えることで酸素濃度が 3000 ppm まで減少したが、Sintered 試料では酸素濃度 1.5% 程度で脱酸が停滞した。これは、焼結を行うことで電解還元後期における試料の気孔の数が減少し、還元剤である Ca が内部まで到達し難くなったためだと考えられる。

(3) 低酸素濃度の合金粉末試料は α -Ti の固溶体であったが、熱処理を施すと $\alpha + \beta$ の 2 相共存に変化した。

(4) 還元粉末試料では元素の偏析の他、粒径の変化や凹凸の有無により各元素の定量分析の結果がばらついていたが、熱処理を施すことで元素の偏在は改善され、市販の Ti-6Al-4V 合金と比較しても遜色の無い合金が得られた。

SEM および EPMA 分析には北海道大学技術職員宮崎宣幸氏に大変お世話になった。また、本研究は、日本鉄鋼協会より鉄鋼研究振興助成、財団法人池谷科学技術振興財団より研究助成、財団法人軽金属奨学会より研究補助金、科学研究費補助金 No. 18360367 及び No. 20360341 として補助を受け、得られた研究成果の一部である。ご支援に記して感謝の意を表す。

文 献

- 1) T. Azakami: *Extractive Metallurgy*, (The Japan Inst. Metals, Sendai, 1999) pp. 168-170.
- 2) K. Ono and A. Fuwa: *Handbook of Metals*, (Maruzen, Tokyo, 2000) pp. 86-87.
- 3) K. Ono and R. O. Suzuki: *Materia Japan* **41** (2002) 28-31.
- 4) K. Ono and R. O. Suzuki: *JOM Mem. J. Min. Met. Mater. Soc.* **54** (2) (2002) 59-61.
- 5) R. O. Suzuki, K. Teranuma and K. Ono: *Metall. Mater. Trans. B* **34B** (2003) 287-295.
- 6) R. O. Suzuki and S. Fukui: *Mater. Trans.* **45** (2004) 1665-1671.
- 7) R. O. Suzuki: *J. Phys. Chem. Solids* **66** (2-4) (2004) 461-465.
- 8) R. O. Suzuki and K. Ono: *Titanium Japan* **50** (2002) 105-108.
- 9) R. O. Suzuki: *Proc. 10th World Conference on Titanium, Ti-2003 Science and Technology*, Vol. 1, (ed. by G. Luetjering and J. Albrecht, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2004) pp. 245-252.
- 10) R. O. Suzuki, K. Tatemoto and H. Kitagawa: *J. Alloys and Comp.* **385** (1-2) (2004) 173-180.
- 11) R. O. Suzuki and H. Kitagawa: *Electrochemistry* **73** (2005) 724-729.
- 12) K. Kanou and R. O. Suzuki: *Proc. 11th World Conference on Titanium, Ti-2007 Science and Technology*, (The Japan Inst. Metals, 2007) pp. 107-110.
- 13) R. O. Suzuki: *Metals. Mater. Soc.* **59** (2007) 68-71.
- 14) Y. Oka and R. O. Suzuki: *J. Japan Inst. Metals* **72** (2008) 181-187.
- 15) T. B. Massalski ed.: *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., (ASM International, Ohio, 1990).
- 16) *Alloy Phase Diagrams, ASM Handbook*, Vol. 3, (ASM International, Ohio, 1992).
- 17) A. Roine: *HSC Chemistry*, ver. 6.12, (Outotec Research Oy, Pori, Finland, 2006).