メカニカルミリング法と放電プラズマ焼結法による 高強度純チタンの作製とその特性

大野 卓哉*・久保田正広**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 59, No. 12 (2009), pp. 659–665

Fabrication of high strength pure titanium by mechanical milling and spark plasma sintering and its properties

Takuya OHNO* and Masahiro KUBOTA**

Pure titanium powder was mechanically milled (MMed) using a vibrational ball mill in the presence of stearic acid, which was added as a process control agent (PCA). The MMed powders were subsequently consolidated into bulk materials by spark plasma sintering (SPS) to enhance the mechanical properties of the titanium. Changes in hardness, constituent phases and powder particle size resulting from the milling process were investigated by microhardness measurements, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The hardness and microstructure of the SPSed materials was also studied by hardness measurements and optical microscopy, respectively. The Vickers microhardness of the titanium powders with 0.25 g of PCA was found to increase sharply from 189 to 513 HV after 8 h of mechanical milling (MM), and SEM observations revealed that the mean particle size changed from 24 to 10 μm . Following SPS for 0.5 h under an applied pressure of 49 MPa at a temperature of 1073 K, near-full density was achieved for the sintered material. Formation of TiC by solid-state reaction was observed for the SPS materials consolidated from 4 h and 8 h of MMed powders. In addition, formation of TiN was observed for the SPS materials consolidated from 8 h of MM with 0.50 g of PCA. A maximum Vickers hardness of 1253 HV exhibited for the SPSed material fabricated from 8 h MMed powder with 0.50 g of PCA.

(Received April 14, 2009 Accepted August 3, 2009)

Keywords: mechanical milling, spark plasma sintering, titanium, solid-state reaction, hardness

1. 緒 言

強度や靱性のバランスに優れるチタンは、航空宇宙の分野で、その使用割合は増加傾向にある。特に、機体部材に使用されているチタン合金の中で引張強さ 931 MPa を有する Ti-6Al-4V 合金¹⁾ は 80% 以上使用されている²⁾。一方、ユビキタス社会が叫ばれる今日、添加元素を用いない純チタンの強度レベルは、不純物を最も多く含んだ JIS4 種相当でも 552 MPa 程度にとどまっているのが現状である¹⁾。したがって、Ti-6Al-4V 合金と純チタンの比強度には、大きな差が生じている。純チタンに合金元素を添加せずに、Ti-6Al-4V 合金と同等もしくはそれ以上の強度を得ることができれば、リサイクルや資源エネルギーなどの観点から環境負荷を大幅に低減できる可能性がある。また、純チタンおよびチタン合金は、機械加工性に劣るため、後加工をほとんど必要としない粉末冶金 (Powder Metallurgy; P/M) 法が有効な加工法として提案されている。特に三次元の複雑形状部品をニアネットシェイプで作製が可能である金属粉末射出成形法 (Metal Injection Molding; MIM) に関する研究が盛んに行われている^{3),4)}。

金属材料の強度を向上させるには、材料に塑性変形を与え塑性ひずみを増加させる方法や転位の移動を妨げるような粒子を、適切なサイズおよび間隔で母材中に均一に分散させる方法などがある。メカニカルミリング (Mechanical Milling; MM) 法は、このような強化機構を同時に達成することができる粉末加工プロセスである。すなわち、MM 処理中に粉末を微細に粉砕させながら、巨大なひずみを導入し、さらに粉末表面に形成している酸化被膜を微細に粉砕し、それらの粒子を母材中に均一に分散することが可能である。MM 処理された粉末から作製したバルク材では、分散強化に加え、微細な結晶粒の形成によって引張強さが上昇することが知られている⁵⁾。また、MM 処理中に金属粉末の過度な接合を防ぐために添加されるミリング助剤 (Process Control Agent; PCA) は、安価で低融点の高分子有機物が利用されている。工業用純アルミニウムに PCA としてステアリン酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) を添加して MM 処理をすると、潤滑剤としての役割によって、粉末の回収量が 100% に近くなるのと同時に、粉末を固化成形したバルク材では、固化成形中の加熱によって固相反応が誘起され、 Al_4C_3 や $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成が認められてい

* 日本大学大学院生産工学研究科機械工学専攻 (〒275-8575 千葉県習志野市泉町 1-2-1)。Postgraduate student, School of Industrial Technology, Nihon University (1-2-1 Izumi-cho, Narashino-shi, Chiba 275-8575).

** 日本大学生産工学部機械工学科 (習志野市)。Department of Mechanical Engineering, College of Industrial Technology, Nihon University (Narashino-shi, Chiba). E-mail: kubota.masahiro@nihon-u.ac.jp

る⁶⁾。さらに、これらの化合物による分散強化によって、MM 処理をしていない粉末から作製したバルク材の硬さと比較して、最大で約3倍の増加が報告されている⁶⁾。

環境負荷の少ない、しかも安価な炭素、水素、酸素から構成されるステアリン酸を純チタンに添加して MM 処理を行うことで、固相反応によって化合物相を生成させるだけではなく、過大なユビキタス元素が純チタンに固溶することで、機械的性質の向上が期待できる。また、ステアリン酸の添加量を変化させることで MM 処理中の潤滑作用に変化をもたらすと同時に、固溶量や化合物相の生成量を最適化させることも可能である。したがって、粉末やバルク材の組織を制御し、機械的性質を最大限に引出せる可能性も有している。しかし、これまで純チタンの機械的性質の向上を図るために、PCA を添加して MM 処理を適用する研究は見られない。

MM 処理した粉末を固化成形する方法に放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering: SPS) 法がある。SPS 法は、粉末間に放電現象を起こさせて、粉末表面の酸化膜などの破壊とジュール熱によって粒子間接合を行う方法で、セラミックスなどの粉末を短時間に焼結する方法である。この方法を MM 法で得られた粉末の固化成形に適用すれば低温、短時間の焼結によって固化成形できるため、MM 粉末が有する微細な結晶粒や分散粒子を粗大化させることなく焼結できる^{7),8)}。したがって、SPS 法で作製されたバルク材は組織制御されており優れた特性を示すと考えられる。

本研究の目的は、純チタンに合金元素を添加せずに Ti-6Al-4V 合金を超える機械的性質を有するバルク材を創製することである。すなわち、純チタン粉末の付加価値を高めるために、環境に優しく、かつ安価なステアリン酸を添加し MM 処理を行った。作製された高付加価値の MM 粉末を SPS 法により固化成形した。これらの作製した MM 粉末および SPS 材について組織と機械的性質を明らかにし、新しいタイプの材料を創製するプロセス条件と材料の強化機構を提案する。

2. 実験方法

2.1 供試材の作製

本研究で用いた純チタン粉末は、水素化・脱水素粉 (Hydrogen De-Hydride; HDH) で、純度 99.5%、粒子径が 44 μm 以下である。粉末の組成分析結果を示した Table 1 によると、本研究で用いた粉末は、機械的性質に大きな影響を及ぼす元素の1つである酸素が JIS3 種相当含まれていた。

精密天秤を用いて、純チタン粉末が 10g になるように秤量した。さらに PCA として添加するステアリン酸は 0.25g、0.50g および 1.00g に秤量し、これらの粉末と直径 6mm の工具鋼製ボール 70 個 (70g) を直径 51mm×長さ 64mm の工具鋼製容器にアルゴンガス雰囲気中で装入した。本研究では、

ボールとチタン粉末の重量比は 7:1 一定とした。MM 処理は、振動型ボールミル SPEX8000 を用い、MM 処理時間は 4h、8h の2条件とした。

MM 処理した粉末を放電プラズマ焼結装置 (住友石炭鉱業 (株) SPS-1050) で固化成形した。MM 粉末 7g を直径 20mm×高さ 40mm の黒鉛型に装入し、チャンバ内の真空度を 30Pa 程度に保ち、黒鉛パンチで圧力を加えて、高さ約 5mm の焼結体を作製した。なお、黒鉛パンチは上部および下部の両方が移動する複動タイプの加圧方法である。焼結条件は、昇温速度 1K/s、焼結温度 1073K、加圧力 49MPa、保持時間 1.8ks とした。また、離型剤としてカーボンペーパーを使用した。

2.2 材料特性の評価

MM 処理前後の粉末の大きさや形態を走査型電子顕微鏡 (JEOL JSM-5410) を用いて観察した。カーボン導電テープ上に粉末を固定し、加速電圧 10kV で観察した。粉末の平均粒子径は、記録した写真から 30 個の粉末を無作為に選び、その粉末の長軸の長さから、上位 2 個、下位 2 個を除いた 26 個のデータから求めた。

SPS 材の組織は、作製した SPS 材をエメリー紙で研磨後、バフ研磨し、クロール液 (蒸留水; 50%, 硝酸; 40%, ふっ酸; 10%) で腐食させ、光学顕微鏡 (OLYMPUS BX60M) で観察した。平均結晶粒径は、チンマー法により求めた⁹⁾。

MM 粉末および SPS 材の化合物相は、X 線回折装置 (島津 XRD-610) を用いて同定した。MM 粉末はイソアミルとコロジオンの混合溶液を用いて試料ホルダに固定し、測定に供した。測定は、CuK α 線 ($\lambda=0.154056\text{nm}$) を用いて管電流 60mA、管電圧 40kV で回折速度 $1.66\times 10^{-2}^\circ/\text{s}$ および回折角度 2θ が $20\sim 80^\circ$ の範囲で行った。また、SPS 材も表面を研磨後、MM 粉末と同様の回折条件で測定した。X 線回折から得られた回折ピークデータより Scherrer の式¹⁰⁾ を用いて結晶子の大きさを見積もった。計算には、TiH₂ の回折ピークと重ならない α チタンの $2\theta=38.421^\circ$ (0002), $2\theta=53.004^\circ$ (10 $\bar{1}$ 2), $2\theta=62.949^\circ$ (11 $\bar{2}$ 0) の各半価幅および 2θ の値を用いた。さらに、SPS 材では、TiC の回折ピーク強度の変化からその生成量を見積もった¹¹⁾。すなわち、TiC の回折ピーク強度 (相対強度 100, $2\theta=41.710^\circ$, (200)) を α チタンの回折ピーク強度 (相対強度 100, $2\theta=40.170^\circ$, (10 $\bar{1}$ 0)) で除した値を回折ピーク強度比として示し、この回折ピーク強度比を TiC の生成量と推量した。回折ピーク強度の扱いにおいては、融点が約 3473K の TiC は、焼結温度 1073K でも TiC 粒子の粗大化に伴う回折ピーク強度の増加がないと仮定した。

MM 粉末の硬さは、粉末を樹脂に埋込み、エメリー紙で研磨後、バフ研磨をして、マイクロビッカース硬さ試験機で、荷重 10g、保持時間 15s で、15 ポイント測定した。SPS 材の硬さは、SPS 材の加圧面をエメリー紙で研磨後、ビッカース硬さ試験機を用いて、荷重 1kg、保持時間 20s で、7 ポイン

Table 1 Composition of experimentally used and JIS 3 grade Ti powders

Material	Analyzed composition (mass%)
Experimentally used pure Ti	O: 0.31%, N: 0.012%, H: 0.016%, Fe: 0.028%, C: 0.009%
JIS 3 grade (max)	O: 0.35%, N: 0.05%, H: 0.0125%, Fe: 0.25%, C: 0.1%

ト測定した。アルキメデス法に基づいて SPS 材の密度を求めた。水中質量の測定では SPS 材の表面をパラフィン処理した。また、相対密度の測定は、化合物相の生成を考慮せずに計算した。

3. 実験結果

3.1 MM 粉末の特性

PCA の添加量や MM 処理時間の変化による純チタン粉末の大きさや形態の変化を SEM で観察した結果を Fig. 1 に示す。なお、ステアリン酸を 1.00 g 添加し、MM8h 処理した粉末は、非常に活性で MM 処理後の取出しの際に燃焼したため、SEM 観察ができなかった。MM 処理をしていない粉末 (a) は角張っていたが、MM 処理したそれぞれの粉末 (b)~(f) は、ボールによって粉砕が繰返し起こったため、粉末の角が削られ、丸みを帯びた様子が観察された。ステアリン酸の添加量が少ない 0.25 g の場合、MM 処理時間によらず ((b), (e)), 顕著にその傾向が認められた。一方、MM4h でステアリン酸の添加量が 0.50 g (c) および 1.00 g (d) の場合、扁平状の形態 (フレイク状) を呈した。

MM 処理前 (a) の粉末の平均粒子径は $24\mu\text{m}$ 程度だったのに対し、ステアリン酸を 0.25 g 一定とし、MM4h 処理 (b)

した粉末で $11\mu\text{m}$ 、MM8h 処理 (e) した粉末で $10\mu\text{m}$ と半分以下になった。すなわち、ステアリン酸の添加量が一定のとき、MM 処理時間の増加に伴い平均粒子径は小さくなった。一方、MM 処理時間が一定のとき、平均粒子径はステアリン酸の添加量の増加に伴い大きくなった。すなわち、添加量が 0.25 g のとき、粉末の平均粒子径は最も小さくなり、添加量が 1.00 g で、MM4h 処理 (d) した粉末が最も大きい $70\mu\text{m}$ を示した。また、粒子径のばらつきは、ステアリン酸の添加量の増加に伴い大きくなった。

Fig. 2 および Fig. 3 にステアリン酸をそれぞれ 0.25 g および 0.50 g 添加し、MM 処理時間を変化させたときの粉末の固相反応過程を示す。MM 処理をしていない粉末からは、 α チタン¹²⁾ の回折ピークのみが同定されたが、ステアリン酸を 0.25 g および 0.50 g 添加し、MM 処理した粉末からは、 α チタンと TiH_2 ¹³⁾ の回折ピークが同定された。これは、MM 処理中にチタン粉末とステアリン酸中の水素が固相反応したことを示唆している。また、Fig. 3 よりステアリン酸を 0.50 g 添加し、MM8h 処理した粉末では TiN ¹⁴⁾ の回折ピークも同定された。これは、MM8h 処理したことで粉末は非常に活性な状態になり、X 線回折の際、空気中の窒素と固相反応したため生成したと推察した。MM 処理した粉末の α チタンの回折ピー

MM time (h)	Amount of PCA (g)		
	0.25	0.50	1.00
0		(a)	
4	(b)	(c)	(d)
8	(e)	(f)	

Fig. 1 SEM micrographs of mechanically milled pure Ti powder; (a) None MM, (b) MM4h PCA0.25g, (c) MM4h PCA0.50g, (d) MM4h PCA1.00g, (e) MM8h PCA0.25g and (f) MM8h PCA0.50g.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of mechanically milled pure Ti powder with the addition of 0.25 g PCA.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of mechanically milled pure Ti powder with the addition of 0.50 g PCA.

Fig. 4 Changes in crystallite size of α -Ti (11 $\bar{2}$ 0) as a function of mechanical milling time.

Fig. 5 Vickers microhardness of pure Ti powder as a function of mechanical milling time.

MM time (h)	Amount of PCA (g)		
	0.25	0.50	1.00
0		(a)	
4	(b)	(c)	(d)
8	(e)	(f)	

Fig. 6 Optical micrographs of the as-SPS materials fabricated from mechanically milled pure Ti powder; (a) None MM, (b) MM4h PCA 0.25g, (c) MM4h PCA 0.50g, (d) MM4h PCA 1.00g, (e) MM8h PCA 0.25g and (f) MM8h PCA 0.50g.

クは、MM 処理をしていない粉末よりもブロード化していることが確認でき、その傾向は MM8h 処理した粉末で顕著に現れた。

Fig. 4 に MM 処理時間に対する α チタン (11 $\bar{2}$ 0) の結晶子の変化を示す。MM 処理をしていない粉末の結晶子の大きさは、50 nm 程度に対し、MM4h 処理するとステアリン酸の添加量に関係なく、20~26 nm と約半分の値となった。さらに、MM8h 処理すると、14~19 nm とより小さくなった。他の結晶面に対しても同様な傾向が認められたが、MM8h 処理した粉末の (0002), (10 $\bar{1}$ 2) 面においては、ステアリン酸を 0.25 g 添加した粉末より 0.50 g 添加したほうが結晶子は小さい値を示した。これらの結晶子の大きさの変化は、SEM 観察結果とよい相関が認められた。

MM 処理時間に対する硬さの変化をステアリン酸の添加量をパラメータとして測定した結果を Fig. 5 に示す。MM 処理をしていない純チタン粉末の硬さは、純チタン JIS 3 種と同程度の値を示した。この結果は、Table 1 に示した不純物の含有量の結果と対応している。MM 処理をしていない純チタン粉末の硬さ 189 HV と比較して、ステアリン酸を 0.25 g 添加した粉末は、MM 処理時間とともに硬さは増加し MM8h で最も高

い硬さ 513 HV を示した。一方、ステアリン酸を 0.50 g 添加した場合、MM4h 処理した粉末が MM 処理をしていない粉末の硬さと比較して低い値を示した。しかし、MM8h 処理を行うと硬さは増加した。MM8h 処理して得られた粉末の硬さの値は、ステアリン酸の添加量が 0.25 g および 0.50 g の両方において、Ti-6Al-4V 合金よりも高かった。また、ステアリン酸を 1.00 g 添加し、MM4h 処理した粉末は、粉末同士が接合されて、粒子径が大きくなっていたために、樹脂に埋込んでバフ研磨しても鏡面が得られず硬さ測定ができなかった。

3.2 SPS 材の特性

MM 処理をしていない粉末および MM 処理をした粉末から作製した SPS 材の組織写真を Fig. 6 に示す。チンマー法により測定した平均結晶粒径は、MM 処理をしていない粉末から作製した SPS 材 (a) の約 21 μ m に対して、MM 処理をした粉末から作製した SPS 材 (b)~(f) では、いずれも 1 μ m 程度と微細組織が観察された。中でもステアリン酸を 0.50 g 添加し、MM8h 処理した粉末から作製した SPS 材 (f) の平均結晶粒径が 0.92 μ m と最も小さな値になった。したがって、ステアリン酸の添加量や MM 処理時間を変化させても、SPS 材の平均結晶粒径の大きさに傾向が見られなかった。また、

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of as-SPS materials produced by different mechanical milling time with the addition of 0.50g PCA.

Fig. 8 X-ray diffraction patterns of as-SPS materials produced from MM4h powder with different amounts of PCA.

SPS 材の組織は、 $1\mu\text{m}$ 以下の微細な結晶粒と $3\sim 5\mu\text{m}$ 程度の比較的粗大な結晶粒で構成されていた。さらに、ステアリン酸の添加量が多くなると、これらの組織写真で焦点が合っていない部分が確認できる。これは、高硬度の化合物が存在するため、それらがバフ研磨されずに凹凸になってしまったことに起因していると考えられる。

Fig. 7 にステアリン酸の添加量を 0.50g 一定として、各時間 MM 処理して得られた粉末から作製した SPS 材の構成相を示す。MM 処理した粉末から作製した SPS 材では、 α チタンの回折ピークのほかに、 $\text{TiC}^{15)}$ からの回折ピークも認められた。ここで、純チタン粉末とグラファイト粉末をメカニカルアロイング処理すると TiC の生成が認められることが報告^{16),17)} されているが、本研究のように PCA を用いた固相反応により生成した例は報告されていない。 TiC からの回折ピーク強度は MM 処理時間が長くなるにつれて、高くなる傾向を示したことから、固相反応が MM 処理時間の経過とともに促進されていることを示唆している。また、ステアリン酸を 0.25g 添加し、MM 処理をした SPS 材でも、同様に TiC が同定されている。MM 処理をしていない粉末から作製した SPS 材では TiC の回折ピークは同定されなかったことから、ステアリン酸に含まれる炭素と純チタンが MM 処理中に均一に混

Fig. 9 Changes in amounts of TiC for pure Ti SPS materials produced by different mechanical milling time and amounts of PCA.

合され、SPS 焼結中の加熱によって、固相反応して生成したと考えられる。また、ステアリン酸を 0.50g 添加し、MM8h 処理した粉末から作製した SPS 材からは、粉末同様 TiN の回折ピークが同定された。さらに、ステアリン酸を添加し、MM 処理を行うと α チタンの回折ピークが明らかに低角度側にシフトしていることが確認できる。一方、MM 処理した粉末で同定された TiH_2 は SPS 材では同定されなかった。これは、 TiH_2 の分解温度が 773K 付近¹⁸⁾ であるために、固化成形時の加熱により固相分解したことを示唆している。

SPS 材に生成する化合物相に及ぼすステアリン酸の添加量の影響を明らかにするために、MM 処理を 4h 一定とし、X 線回折で解析した結果を Fig. 8 に示す。ステアリン酸の添加量を増加させると α チタンの回折ピークは、より低角度側へシフトしている。これは、チタン中に固溶するステアリン酸の構成元素である侵入型元素の炭素、水素、酸素の絶対量が増えたことに対応した結果となった。一方、ステアリン酸の添加量を増加させても固相反応によって生成する TiC の回折ピーク強度に顕著な変化は認められなかった。

Fig. 9 にステアリン酸の添加量および MM 処理時間の変化に伴う TiC の生成量を見積もった結果を示す。MM 処理時間が 4h で、ステアリン酸の添加量が最も多い 1.00g のときに最大 13% を示した。一方、MM 処理を 8h 施すと、ステアリン酸の添加量に関係なく TiC の生成量は増加傾向を示し、ステアリン酸が 0.25g で最大の 18% と見積もられた。

ステアリン酸を 0.25g および 0.50g 添加し、MM 処理した粉末から作製した SPS 材の MM 処理時間に対する硬さおよび相対密度の変化を Fig. 10 に示す。各 SPS 材の相対密度は 100% に近い値を示した。これは、本研究で設定した SPS 焼結条件が適切だったことを示唆している。MM 処理をしていない粉末から作製した SPS 材の硬さ 268HV は、純チタン JIS 3 種よりも高い値を示した。各条件で作製したすべての SPS 材の硬さは、純チタン JIS 3 種や Ti-6Al-4V 合金よりも高い値を示した。また、ステアリン酸を 0.50g 添加した SPS 材では、MM 処理時間の増加に伴い硬さは高くなり、MM 処理 8h で最も高い硬さ 1253HV を示した。これは、Fig. 7 に示した固溶強化が MM 処理時間に伴い増加したことや TiC に加え、 TiN が生成したことが加算的に寄与したことに対応していた。

Fig. 10 Vickers hardness of pure Ti SPS materials produced by different mechanical milling time and amounts of PCA.

4. 考 察

4.1 MM 粉末の形状と硬さとの関係

ユビキタス社会に向けた環境負荷低減のために本研究でPCAとして用いたステアリン酸には、MM処理中の粉末同士や粉末とボール同士の過度な固着を防ぐ効果が知られている¹⁹⁾。したがって、PCAの添加量は、粉末の混合状態や粉末粒子径に大きな影響を及ぼす。一般的にPCAの添加量を粉末の処理量の1~3mass%添加した場合、添加量が増加するにつれて、アルミニウムやマグネシウムの粉末粒子径は小さくなる傾向を示すことが知られている²⁰⁾。一方、ステアリン酸の添加量が5mass% (0.50g) および10mass% (1.00g) 添加されたFig.1 (c) および (d) の粉末がフレーク状を示したのは、ステアリン酸の添加量が多く、MM処理時間が比較的短かったために、ステアリン酸の潤滑剤としての役割が強くなり、加工ひずみが導入されず、粉末の粉碎よりは、むしろステアリン酸がバインダの役割を果たし、粉末同士の接合が促進されたためと考えられる。また、ステアリン酸を0.50g添加し、MM8h処理した粉末(f)は、ステアリン酸の添加量が多いが、MM処理の進行とともに、加工ひずみが導入され、粉碎されフレーク状から丸みを帯びた微細な形状に変化したと考えられる。

ステアリン酸を0.25g添加したとき (Fig.1 (b), (e)) 粉末の平均粒子径が、小さな値を示したのは、ステアリン酸の添加量が適切で、粉末により多くの加工ひずみを与えることができ、加工硬化したために粉碎されたと考えられる。一方、ステアリン酸の添加量が増加すると、本来の潤滑剤としての役割が強くなり、加工ひずみが導入されず、粉末同士が接合したために、平均粒子径が大きくなったと考えられる。さらに、Fig.5からもMM処理時間が一定であれば、ステアリン酸の添加量が少ない場合に高い硬さを示したことから、加工ひずみの導入による加工硬化が効果的に働いたと考えられる。一方、ステアリン酸を0.50g添加し、MM4h処理した粉末が、MM処理前の粉末より低い値を示したのは、MM処理時間に対してステアリン酸の添加量が多かったために、加工ひずみが導入されず加工硬化しなかったと考えられる。

ステアリン酸の添加量を一定とし、粉末の平均粒子径に及ぼすMM処理時間の影響は、処理時間の増加に伴い小さな値を示した。これは、MM処理時間の増加に伴い、粉末により多くの加工ひずみが導入され、加工硬化したことによって微細化したと考えられる。この結果も、Fig.5とよい相関が認められ、MM処理中に粉末に加工ひずみが導入され加工硬化したことが、高い硬さを示す要因となったと考えられる。

4.2 結晶子とブロード化の関係

Fig.2およびFig.3で認められた回折ピークのブロード化は、加工ひずみの導入や結晶子の微細化に起因していることが知られている²¹⁾。粉末に導入される加工ひずみは、粉碎を繰返すMM処理では一定を保つと仮定し、本研究では、結晶子の微細化によるブロード化への影響を調べた。すべての結晶面に対してステアリン酸の添加量による結晶子の差は、MM4hおよびMM8h処理した粉末でそれぞれ約6nmおよび約4nmと比較的小さかった。この結果は、ステアリン酸の添加量の差異は結晶子のサイズに影響を及ぼさないことを示唆していると同時に、各結晶面は均一な大きさになっていることを示唆している。MM処理前とMM4h処理後の結晶子の大きさの変化は、約20nmだったのに対し、MM処理4hと8hの結晶子の大きさの変化は、約5~10nmだった。これは、MM処理時間が長くなるにつれ、結晶子の微細化と摩擦熱による結晶子の粗大化が、同時に発生し結晶子の微細化が抑制されたと考えられる。すなわち、結晶子の微細化には、限界があると考えられる。この結果は、純アルミニウムにMM処理を施した場合、結晶子の大きさが、ある一定の大きさで飽和状態になった結果⁶⁾と同様の傾向を示した。また、面心立方構造を有する純金属粉末をMM処理したときの結晶子の大きさは、融点に大きく依存し、融点が高い方が結晶子の大きさは小さくなることが報告されている²²⁾。本研究で見積もられた結晶子の大きさは、この報告とよい一致を示した。

4.3 SPS材の強化機構

Fig.10に示したように、本研究で作製したSPS材の硬さがTi-6Al-4V合金より高い値を示したのは、以下の理由が考えられる。Fig.6よりMM処理した粉末から作製したSPS材の組織(b)~(f)は、平均結晶粒径1 μ m程度の微細な結晶粒を有していることから、ホール・ペッチの関係式より降伏強度が向上すると考えられる。WANGらは、MM処理したチタン粉末のホール・ペッチ係数を実験より求め、その値は20MPa $\text{mm}^{1/2}$ と報告している²³⁾。本研究で得られたFig.6とFig.10からホール・ペッチ係数を算出した結果、2MPa $\text{mm}^{1/2}$ となり、Wangらの結果と比較して小さい値となった。これは、Wangらによる報告がナノメートルオーダーの結晶子だったのに対して、本研究では、マイクロメートルオーダーだったことに起因していると考えられる。このような結晶粒径の大きさによってホール・ペッチ係数が異なる結果は、 α チタンと同じ最密六方晶を有するマグネシウム合金でも報告されている²⁴⁾。また、SPS材の組織には、結晶粒にコントラストが表れており、結晶粒に方位差が生じている可能性を示唆している。

Fig.7およびFig.8より α チタンの回折ピークが明らかに低角度側にシフトしていた。この現象はFig.2やFig.3に示した粉末状態では確認できなかった。ステアリン酸を構成する炭素、水素、酸素がMM処理中に粉末中に均一に分散し、

SPS 焼結による加熱によって拡散し、固溶したものと考えられる。さらに、Fig. 9 よりピッカース硬さが約 3000 HV の $\text{TiC}^{25)}$ が生成し、これらが均一に分散すると仮定すれば、SPS 材の硬さ向上に大きな影響を及ぼすと考えられる。したがって、結晶粒の微細化、固溶強化および分散強化の強化機構が加算的に寄与し、Fig. 10 に示した硬さが得られたと考えられる。また、Fig. 10 において、ステアリン酸を 0.50 g 添加し、MM8h 処理した粉末から作製した SPS 材で、硬さが急激に増加したのは、Fig. 7 から明らかなように TiC に加え、ピッカース硬さが約 2000 HV の $\text{TiN}^{25)}$ が生成したからだと考えられる。したがって、2つの異なる粒子の分散強化が寄与したことが主な理由と考えられる。

Fig. 6 (b) ~ (f) に認められるバイモーダル組織は、各 SPS 材の表面全体で確認できた。したがって、MM 処理した微細な粉末を低温、短時間で焼結できる SPS 法によって得られる特有の組織であると考えられる。MM 法と SPS 法を組合せたプロセスから作製した純アルミニウム SPS 材からも同様の組織が観察され、このような特有な組織を有する純アルミニウム SPS 材は、高強度と延性を兼ね備えた特性を示すと予測されている²⁶⁾。したがって、本研究で創製した材料も強度と延性のバランスに優れた特性を示す可能性が示唆された。このバイモーダル組織の形成メカニズムは、現時点で詳細は不明だが、次のように推察することができる。SPS 焼結中の加熱によって、固相反応で生成する化合物粒子が粗大化する結晶粒の成長を一部ピン止めしたためと考えられる²⁶⁾。この推察と同様の考察は、PCA としてヘプタンを添加した Ti-Al 混合粉末に MM 処理を施したバルク材でも報告されている²⁷⁾。

5. 結 言

合金元素を添加せずに純チタンの機械的性質を向上させることを目的として、純チタン粉末に環境負荷が小さく、安価なステアリン酸を PCA として添加し、MM 処理を施して、得られた粉末を SPS 装置で固化成形した。作製した MM 粉末および SPS 材の特性を硬さ試験、X 線回折、密度測定、組織観察から評価した結果、以下の知見を得た。

(1) 純チタン粉末への加工ひずみの導入は、ステアリン酸の添加量や MM 処理時間に依存し、特にステアリン酸を 0.25 g 添加し、MM8h 処理を行った粉末が最も効果的であった。純チタン粉末にステアリン酸を添加し、MM 処理を行うと、固相反応によって TiH_2 が生成した。また、ステアリン酸を 0.50 g 添加し、MM8h 処理した粉末からは TiN も生成した。粉末の硬さは MM8h 処理すると Ti-6Al-4V 合金の硬さより高くなった。

(2) MM 処理を 4h および 8h 行った粉末を SPS 装置によって固化成形することで、平均結晶粒径が $1\mu\text{m}$ 程度の微細な

組織を得ることができた。また、MM 処理を行った粉末を SPS 装置で固化成形すると固相反応によって、 TiC が生成し、特に、ステアリン酸を 0.50 g 添加し、MM8h 処理した粉末から作製した SPS 材では、 TiN も生成し、最も高い硬さ 1253 HV を示した。これらの優れた特性は、加工ひずみの導入、粉末粒子径の微細化、固相反応により生成した TiH_2 、 TiC および TiN の分散、結晶粒の微細化などの強化機構が加算的に寄与することに起因している。

純チタン粉末に安価なステアリン酸を添加し、MM 処理を施し、得られた粉末を SPS 装置で固化成形する加工プロセスは、3つの強化機構を同時に作用させ純チタン粉末および SPS 材の硬さを合金化せずに著しく向上させることが可能である。

参 考 文 献

- 1) D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor and P. Thomsen: *Titanium in Medicine*, Springer, (2001), 35.
- 2) ㈲日本チタン協会：現場で生かす金属材料シリーズ チタン，工業調査会，(2007)，40.
- 3) 伊藤芳典，針幸達也，佐藤憲治，三浦秀士：粉体および粉末冶金，**52** (2005)，43-48.
- 4) 伊藤芳典，植松俊明，佐藤憲治，三浦秀士，新家光雄：粉体および粉末冶金，**55** (2008)，720-725.
- 5) P. S. Gilman and W. D. Nix: *Metall. Trans. A*, **12A** (1981)，813-824.
- 6) M. Kubota: *J. Alloys and Compounds*, 434-435 (2007)，294-297.
- 7) 鶴田正雄：粉体工学会誌，**30** (1993)，790-804.
- 8) 大森 守：まてりあ，**39** (2000)，54.
- 9) 中田栄一：軽金属，**33** (1983)，115-118.
- 10) C. Suryanarayana and M. G. Norton: *X-Ray Diffraction A Practical Approach*, Plenum Press, (1998)，207.
- 11) C. Suryanarayana and M. G. Norton: *X-Ray Diffraction A Practical Approach*, Plenum Press, (1998)，223.
- 12) JCPDS: 44-1294, International Centre for Diffraction Data, (1999).
- 13) JCPDS: 03-0859, International Centre for Diffraction Data, (1999).
- 14) JCPDS: 38-1420, International Centre for Diffraction Data, (1999).
- 15) JCPDS: 32-1383, International Centre for Diffraction Data, (1999).
- 16) L. L. Ye and M. X. Quan: *Nanostructured Materials*, **5** (1995)，25-31.
- 17) M. Sherif El-Eskandarany, T. J. Konno, K. Sumiyama and K. Suzuki: *Materials Science and Eng. A*, **A 217/218** (1996)，265-268.
- 18) 小橋 眞，棚橋伸也，金武直幸：軽金属，**53** (2003)，427-432.
- 19) C. Suryanarayana: *Progress in Materials Science*, **46** (2001)，1-184.
- 20) Y. F. Zhang, L. Lu and S. M. Yap: *J. Materials Processing Technology*, **89-90** (1999)，260-265.
- 21) G. K. Williamson and W. H. Hall: *Acta Metall.*, **1** (1953)，22-31.
- 22) J. Eckert, J. C. Holzer, C. E. Krill and W. L. Johnson: *J. Mater. Res.*, **7** (1992)，1751-1761.
- 23) K. Y. Wang, T. D. Quan and W. D. Wei: *J. Materials Science Letters*, **12** (1993)，1818-1820.
- 24) J. Koike: *Met. Mater. Trans. A*, **36A** (2005)，1689-1696.
- 25) 竹田博光，藤吉敏生：セラミックコーティング，日刊工業新聞社，(1988)，1.
- 26) M. Kubota and B. P. Wynne: *Scripta Materialia*, **57** (2007)，719-722.
- 27) 藤井利徳，袖岡 寛，飴山 恵：軽金属，**47** (1997)，329-336.