粉末冶金法による軽金属の高強度化

久保田 正広*

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 67, No. 6 (2017), 243–250
© 2017 The Japan Institute of Light Metals

Enhanced mechanical properties of light metals produced by powder metallurgy

Masahiro KUBOTA*

Keywords: mechanical milling; spark plasma sintering; commercially pure aluminum; commercially pure titanium; hardness

1. はじめに

アルミニウム合金を始めとする軽金属は、図1に示すように一般的に溶解鋳造プロセスで製造されている。そのため、合金を製造する際に添加する元素の種類やその量は、平衡状態図や比重の制約を受けるため、合金系の種類は限定されている^{1),2)}。これらの合金は、形状を付与させるプロセスや熱処理の組み合わせによって適切な組織制御が行われているが、機械的性質の飛躍的な向上や新たな機能性を付与させるには限界がある。一方で、粉末冶金プロセスは、粉末を出発原料とするため液相を介さないことから平衡状態図に左右されない合金設計が可能である。そのため、添加する元素の種類やその量の選択に大きな自由度があるプロセスとして知られている^{3),4)}。開発目的や設計要件に併せて出発原料を選択し、これらを攪拌・混合するプロセスであるメカニカルミリング、そして得られた粉末を固化成形する技術として放電プラズマ焼結、これらの詳細は後述する。2つを組み合わせたプロセスは、合金設計の自由度を高め、かつ固化成形時にニアネットシェイプといった形状付与の役割を担っている。

近年、地球規模で環境問題が顕在化しつつあり、さらに一次資源の確保やリサイクルといった観点から添加元素の使用量削減が求められている。また、ユビキタス社会の構築が叫ばれる今日、高価な添加元素を用いない合金設計の重要性も高まってきている^{5)~7)}。もし仮に合金元素を軽金属に添加せずに、既存の構造材料と同等もしくはそれ以上の機械的性質を得ることができれば、リサイクルの推進や省資源化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。このような背景から酸素、窒素および炭素などの不純物元素、す

なわちユビキタス元素を有効利用することは、種々の問題の解決にとって効果的である。

本解説では、まず軽金属の高機能化を実現するためのプロセスとして粉末冶金プロセスを概説し、次にこのプロセスによって作製された材料特性を紹介する。特に、面心立方構造の工業用純アルミニウム（以下、純アルミニウム）および稠密六方構造の工業用純チタン（以下、純チタン）に焦点を絞り、合金元素を添加せず、ユビキタス元素を積極的に取り入れた合金設計やプロセス設計について解説し、低炭素社会やユビキタス社会の構築にとって粉末冶金プロセスが有効的か

図1 軽金属の製造プロセス；溶解鋳造プロセスと粉末冶金プロセスの比較

図2 MM処理から得られる軽金属の強化機構

* 日本大学生産工学部機械工学科 (〒275-8575 千葉県習志野市泉町1-2-1) Department of Mechanical Engineering, College of Industrial Technology, Nihon University (1-2-1 Izumi-cho, Narashino-shi, Chiba 275-8575) E-mail: kubota.masahiro@nihon-u.ac.jp
受付日：平成29年1月9日 受理日：平成29年3月20日

図3 MMプロセスに使用する振動型ボールミル装置の外観、容器および粉末の模式図

つ効果的であることを示す。ユビキタス元素と粉末冶金プロセスを組み合わせた革新的な合金設計とプロセス設計によって、軽金属の高機能化が達成され、適用範囲がさらに広がることを期待する。

2. プロセス設計および合金設計

2.1 プロセス設計

合金元素を添加しないで純アルミニウムや純チタンの強度レベルを向上させるには、例えば塑性ひずみの導入を図りマトリックスを加工硬化させる方法やマトリックスの結晶粒径を微細化する方法が考えられる。一方で、メカニカルミリング (Mechanical Milling: MM) プロセスの適用によって図2に示すような金属材料の強化機構、すなわち結晶粒微細化による強化、加工硬化、分散強化、固溶強化を同時に発現させることが可能である。粉末加工プロセスの一種であるMMとは、単一金属粉末を容器内で攪拌・混合しながら金属粉末に変形、接合、粉碎の過程を繰り返し与え、塑性ひずみの導入、粉末の微細化および組織の均一化を達成することができる手法である。著者の研究グループで、MMプロセスに使用している振動型ボールミルの外観を図3に示す。各種金属粉末と攪拌ボールを容器内に封入し、それを装置の中央部に設置する。この容器にはベルト駆動によってモーターから発生した動力が伝えられ、「8の字」の軌跡をとりながら容器内の金属粉末が攪拌・混合する。このとき、粉末には変形、接合、破碎が生じる機構になっている。MMプロセスの原型となった技術は、1960年代に米国INCO社のJ. S. Benjaminらによって開発されたメカニカルアロイング (Mechanical Alloying: MA) 法⁸⁾に端を発している。その開発目的は、ガスタービン用ニッケル基超合金の高温強度を改善することであり、酸化物の微細粒子をマトリックス中にいかに均一に分散させるかという観点から生れた粉体の複合化プロセスであった。MAプロセスは、マトリックスと添加する機能性粒子との融

図4 MMプロセス中の粉末とボールの衝突の様子の模式図ならびにMMプロセスによって得られる効果

点差や密度差を考慮する必要がまったくなく、すべての系に対して固相状態で適用が可能のため、溶解 casting プロセスよりも自由度はるかに高い特徴を有している^{9)~13)}。

MA プロセスでは、全体的な粒子が群を形成して大きな移動を起こす対流混合、粒子群内の速度差によって粒子が局所的な移動を起こすせん断混合および個々の粒子の密度差によって局所的な移動を起こす拡散混合といった3つの主要な混合形態が同時に起こることが知られている¹⁴⁾。図4に示すように例えば、アルミニウム粉末やチタン粉末が攪拌ボール同士の衝突によってせん断混合が生じ、反応面積の増大および拡散距離の短縮が促進される。同時に、攪拌ボールから与えられる機械的な運動エネルギーの付与により不安定な不規則粒子へと変態し、安定になるために拡散混合、すなわち固相反応が促進される。さらに、対流混合によりセラミックスのような強化相粒子をマトリックス中に均一かつ微細に分散させることが可能で、これによって高強度化が達成される¹⁵⁾。MMプロセスでも上記で述べた基本的な混合形態がプロセス中に金属粉末の内部で生じる。

MM処理によって作製された粉末をバルク化するプロセスとして、一般的な粉末冶金法では粉末を金型に充填後、冷間圧縮することによって予備成形体を作製し、それらをホットプレスや熱間押出加工によって形状付与する固化成形法が適用されている^{3), 4)}。しかし、このような一般的な工法では工程数が多くなるのと同時にプロセスごとの条件設定が複雑になり、プロセスコントロールに難点がある。近年、工程数の削減かつ短時間で粉末からバルク材への作製が可能な放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering: SPS) プロセスが注目されている。当初、SPSはセラミックス粉末の固化成形プロセスとして、1990年代の初めに住友炭素工業株式会社によって開発された¹⁶⁾。粉末が充填された金型を加熱する従来の方法ではなく、直流パルス電流を型内部の粉末に直接与えることによって粉末間に放電現象を起こさせ粉末表面に形成されている酸化皮膜を除去し、さらに発生するジュール熱と上下のパンチから与える圧力によって粒子間接合を行い、バルク材を作製する方法である。粉末試料内部からの自己発熱作用を利用し、従来のホットプレス法や熱間静水圧法よりも低温域かつ短時間で焼結あるいは接合を可能にしている¹⁷⁾。

図5にSPSプロセスで使用するパンチ、黒鉛型および粉末の配置図を示す。MM処理によって創製された高機能性を有する粉末を黒鉛型に充填後、上下パンチによって圧力を加

図5 SPSプロセスで使用する黒鉛型とパンチの模式図およびSPSから得られる効果

図6 ユビキタス元素を伴ったMMプロセスとSPSによって誘起される固相反応生成物による軽金属の高機能化

え、同時に通電加熱しながら焼結する。この固化成形手法をMMプロセスで得られた純アルミニウムや純チタン粉末の固化成形に適用すれば、純アルミニウムや純チタン表面に形成されている酸化被膜の破壊を可能にし、かつ低温、短時間の焼結によって、MM処理によって創製されたこれらの金属粉末が有する微細な結晶粒組織や分散粒子を粗大化させることなく焼結できる^{18), 19)}。

2.2 合金設計

高価な合金元素を添加せずに純アルミニウムや純チタンの強度レベルを向上させる合金設計の基本概念として、MM処理中に金属粉末の過度な凝着や接合を防ぐために添加するミリング助剤 (Process Control Agent: PCA) に着目した。一般的なPCAとして、安価で低融点の固体高分子有機物が使用されており、著者の研究グループでは純アルミニウム粉末^{18), 20), 21)} または純チタン粉末^{19), 22)} にステアリン酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) を添加している。これらの粉末に対してMM処理した結果、潤滑剤としての効果によって、それぞれの粉末の回収量はほぼ100%になることが実験的に明らかにされている。PCAの添加量は、MM処理の時間が短い時は少なく、処理時間が長くなるにつれてその量を増やす必要があることが経験的に明らかにされている²³⁾。

PCA添加の2つ目の役割は、図6に示すようにMM処理中にPCAを構成するユビキタス元素をマトリックス中に取り込み、固相状態で反応が誘起させる状態を創り出すことにある。言い換えれば、粉末はMM処理によって攪拌ボールによる衝突によってせん断作用が働き微細化され、かつ反応面

積が増大し、さらに拡散距離の短縮が達成される。このため、得られる粉末は固相反応が誘起されやすい状態になっている。このとき、粉末には機械的な運動エネルギーの付与により格子欠陥の塑性ひずみが蓄積され、熱力学的に不安定な不規則粒子へと変態しているため、このエネルギーが駆動力となり固相反応が誘起される²⁴⁾。例えば、MA処理によって添加する酸化物粒子がマトリックス中で熱力学的に不安定な場合、添加された酸化物は分解して酸素を放出し、熱力学的により安定な酸化物が代わって生成される^{25)~28)}。一方で、PCAを添加したMM処理では粉末の内部にPCAの構成元素が取り込まれ、非平衡状態となっている。粉末作製の段階では、固相反応が誘起されない場合も認められており、またSPSプロセス中の加熱によって固相反応が誘起される場合もある。これらの律速過程は、MM処理によって粉末に導入される駆動力の大きさ、すなわち機械的な運動エネルギーの大きさや粉末の表面状態に大きく依存する。いずれにせよ、転位の移動はこれらの固相反応によって生成される粒子、すなわち *in-situ* 生成による微細な粒子によって妨げられ、いわゆるオロワン機構のメカニズムによって材料の高強度化はもたらされる。

PCAを伴ったMM-SPSプロセスによって誘起される固相反応過程は、純アルミニウムや純チタンで以下に示す反応式として表すことができる。

これらの固相反応過程は、熱力学的な標準生成自由エネルギーの計算から理論的に推定でき、さらに最も安定な系が生成することが実験的にも明らかにされている^{19), 20), 22), 25)~28)}。したがって、固相反応によって生成する化合物相を検討した両者には、一般的により一致が認められている。また、固相反応によって生成するこれらの金属間化合物は、強化相として機械的性質の向上に効果的に寄与すると考えられる。

3. 材料特性

3.1 純アルミニウムに対するMM-SPSプロセスの適用

MM処理によって作製された粉末の硬さ²¹⁾とそれらの粉末をSPS装置によってバルク化した材料の硬さを図7²⁸⁾に示

図7 純アルミニウム粉末にMM処理して得られた粉末の硬さとそれらをSPS装置で焼結して得られたバルク材の硬さの比較²⁸⁾

図8 純アルミニウム粉末にステアリン酸を添加してMM処理して作製した粉末から得られたバルク材のX線回折パターン²⁸⁾

す。MM処理をしていない純アルミニウム粉末から作製したバルク材の硬さは39HVを示し、MM 4hの粉末をバルク化すると139HVまで硬度レベルが高められた。MM 64hの粉末から作製したバルク材の硬さは、最も高い値159HVを示した。各バルク材の硬さは、MM粉末の硬さとほぼ同程度からわずかに高い値を示したことから、MM粉末の特性を損なわずにSPSによる固化成形が達成されていることが示唆された。

各MM時間によって得られた粉末から作製したバルク材の化合物相をX線回折によって同定した結果を図8²⁸⁾に示す。各バルク材のプロファイルにはアルミニウム以外の回折ピークが認められ、それらは γ - Al_2O_3 ²⁹⁾および Al_4C_3 ³⁰⁾と同定された。MM 4hから得られた粉末を873Kで24h加熱しても Al_4C_3 の生成は認められなかったが、作製したままのバルク材では Al_4C_3 の生成が認められた。この結果から、SPS中に加わる圧力によってMM粉末の粒子間距離、すなわち拡散距離が短くなり、粉末同士がネックを形成し粒子間結合する際、固相反応が誘起されたと考えられる。したがって、固相反応を誘起させるにはまずMM処理によって熱力学的に非平衡状態を創り出すことが必要条件で、その粉末に対して加熱は必須だが、同時に圧力を負荷することが十分条件とし

図9 MM-SPSプロセスで作製したバルク材を873Kで長時間加熱後の硬さ²⁸⁾

図10 MM-SPSプロセスで作製したバルク材を室温で圧縮試験した公称応力と公称ひずみの関係²⁸⁾

て重要なファクターであることが明らかにされている^{21), 28)}。これらの結果は、安価なステアリン酸を伴ったMM-SPSプロセスによって固相反応を誘起させることで強化相が生成できることを示しており、かつ高価な合金元素を添加しない革新的な合金設計とプロセス設計の相乗効果が生み出した結果である。

バルク材の熱的安定性を調べるために873Kで500hまで加熱後、室温で硬さを測定した結果を図9²⁸⁾に示す。加熱時間が24hで各バルク材の硬さは、作製時の硬さと比較して約10%程度低下した。その後、加熱時間が500hまで硬さのレベルは100HV以上を維持し、優れた熱的安定性を示した。

MM-SPSプロセスの高強度化に対する有効性をさらに検証するために、MM処理をしていない粉末およびMM 8hから得られた粉末から作製したバルク材を室温で圧縮試験を行い、得られた公称応力-公称ひずみ曲線を図10²⁸⁾に示す。MM処理をしていない粉末から作製したバルク材では80MPa付近から降伏が始まっているが、MM 8hの粉末から作製したバルク材では500MPaを超えたあたりから降伏が認められ、圧縮強さ642MPaを示した。この値は、高強度A7075合金-T6材の引張強さ525MPa^{1), 2)}をはるかに超える値である。これらのバルク材の縦弾性係数には明瞭な差が認

図11 MM 8hの粉末から作製したバルク材のオイラー方位イメージマップ²⁸⁾

められており、図8²⁸⁾に示されているように固相反応によって生成した γ - Al_2O_3 や Al_4C_3 の寄与によって、MM 8hの粉末から作製したバルク材ではヤング率が向上したと考えられる。

MM 8hの粉末から作製したバルク材の組織をSEM-EBSDで解析した結果を図11¹⁸⁾に示す。平均結晶粒径が2から5ミクロンオーダーの粗大な結晶粒とそれらを取り囲むように300ナノオーダーの微細な結晶粒が観察された。このような特異なバイモーダル組織によって、図10²⁸⁾に示したように高強度と比較的高い延性を兼備した優れた特性を示したと考えられる。これらの結晶粒は、大傾角粒界を有し、かつ特定の結晶方位を示す異方性は認められていない。

3.2 純チタンに対するMM-SPSプロセスの適用 (PCA)

近年、著者ら^{19), 23), 31), 32)}および近藤ら^{33)~40)}によって高価な合金元素を添加せず、環境負荷の少ない、安価なユビキタス元素による純チタンの高強度化に関する研究が精力的に進められている。その中でも著者らは、図6に示したようにユビキタス元素である炭素、水素、酸素から構成されるステアリン酸に着目した合金設計を検討してきた。これらのユビキタス元素はMM処理に必要不可欠なPCAであり、かつ固相反応を誘起させる重要な役割を担っている。また、MM処理によって固相反応を誘起させ化合物相を生成させるだけでなく、過剰なユビキタス元素がマトリックス中に固溶することで、複合的な強化によって機械的性質の向上が図られることを明らかにしてきた^{19), 22), 31), 32)}。さらに、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影響を与え、マトリックス中の固溶量や化合物相の生成量を最適に制御できる基礎的な知見を見出している^{19), 22), 31), 32)}。

図12および図13にステアリン酸をそれぞれ0.25gおよび0.50g添加し、MM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 -Ti⁴¹⁾のみが同定されたが、ステアリン酸をそれぞれ添加し、各MM時間から得られた粉末では、 α -Tiと TiH_2 ⁴²⁾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を構成している水素が固相反応したことを示唆している。また、図13よりステアリン酸を0.50g添加し、MM 8hの粉末ではTiN⁴³⁾も同定された。これは、空気中の窒素と固相反応したことが推察される。

ステアリン酸の添加量をパラメータとして各MM時間に

図12 純チタン粉末にステアリン酸0.25gを添加してMM処理して作製した粉末のX線回折パターン¹⁹⁾

図13 純チタン粉末にステアリン酸0.50gを添加してMM処理して作製した粉末のX線回折パターン¹⁹⁾

図14 純チタン粉末にステアリン酸0.50gを添加してMM処理して作製した粉末から得られたバルク材のX線回折パターン¹⁹⁾

対する粉末の硬さを測定した結果、MM処理をしていない純チタン粉末の硬さ189HVと比較して、ステアリン酸を0.25g添加した粉末は、MM時間と共に硬さは増加しMM 8hで最も高い値513HVを示した。ステアリン酸を添加したMM 8h

図15 純チタン粉末にステアリン酸を添加してMM処理して作製した粉末から得られたバルク材の硬さ¹⁹⁾

の粉末の硬さは、Ti-6Al-4V合金よりも高く、ユビキタス化を構築し、かつ環境負荷を低減させた材料が得られる可能性が示されている。

図14にステアリン酸を0.50g添加し、各MM時間によって得られた粉末から作製したバルク材の化合物相を同定したX線回折結果を示す。各バルク材では、 α -TiのほかにTiC⁴⁴⁾が同定された。また、ステアリン酸を0.25g添加し、MM処理から作製したバルク材でもTiCが同定されている。また、ステアリン酸を0.50g添加し、MM 8hの粉末から作製したバルク材からは粉末と同様にTiNが同定された。一方、MM処理された粉末で同定されたTiH₂はSPS中の加熱によって固相分解⁴⁵⁾したため、バルク材では同定されなかった。

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バルク材の硬さおよび相対密度の変化を図15に示す。MM処理をしていない粉末から作製したバルク材の硬さ268HVは、純チタンJIS 3種よりも高い値であり、各条件で作製したすべてのバルク材の硬さは、純チタンJIS 3種やTi-6Al-4V合金の硬さより上回っている。また、ステアリン酸を0.50g添加したバルク材の硬さは、MM時間の増加に伴い高くなり、MM 8hで最も高い値1253HVを示した。これは、図14に示したように固相反応により生成したTiC⁴⁴⁾に加え、TiN⁴³⁾による分散強化が複合的に寄与したことが考えられる。

MM-SPSプロセスで作製したバルク材の相対密度は、いずれの試料も100%に近い値が得られている。この結果は、選定したSPS焼結条件が適切だったことを示唆している。また、固相反応によって生成する金属間化合物の影響によって、100%を越える相対密度を示す試料もあった。

3.3 純チタンに対するMM-SPSプロセスの適用（雰囲気）

ユビキタス化による純チタンの高強度化は、PCAから導入される水素、炭素、酸素だけでなく大気中に存在する窒素からも導入が図られることが明らかとなったことからMM処理中の雰囲気の違いによる効果を検証した。MM 4h、ステアリン酸を0.25g一定として添加し、MM処理中の雰囲気をアルゴンガス（Ar）または大気（Air）とした時に得られた粉末のX線回折結果を図16に示す。MM処理中の雰囲気

図16 純チタン粉末にMM 4hステアリン酸0.25gを添加してMM処理雰囲気を変化させて作製した粉末のX線回折パターン³¹⁾

図17 純チタン粉末にMM 8hステアリン酸0.25gを添加してMM処理雰囲気を変化させて作製した粉末から得られたバルク材のX線回折パターン³¹⁾

の違いによる構成相に変化は認められず、 α -Ti⁴¹⁾とTiH₂⁴²⁾が同定された。次に、ステアリン酸の添加量を増加させAir雰囲気でのMM処理によって、炭素や酸素などの供給量を多くすることで固溶量を増加させる試みを実施したが、 α -Tiの回折ピーク位置が低角度側にシフトするといった変化は認められなかった。さらに、ステアリン酸を0.50g添加し、Air雰囲気一定としてMM時間を変化させたときのX線回折結果では、MM 4hのとき、 α -TiとTiH₂が同定されたが、MM 8hの粉末では、これらに加えTiC⁴⁴⁾も同定された。MM時間を長くしても α -Tiの回折ピーク位置に変化は認められなかった。このことから、MM時間の増加に伴い固相反応は促進されるが、ユビキタス元素の固溶量は変化しないことが示唆された。以上のことから、粉末の構成相の変化には、MM処理中の雰囲気の違いよりもMM時間の方が支配的なことが明らかである。

MM 8h、ステアリン酸を0.25g一定として添加し、MM処理中の雰囲気を変化させた粉末から作製したバルク材のX線回折結果を図17に示す。Air雰囲気およびAr雰囲気¹⁹⁾のMM処理から作製したバルク材では、ともに α -Tiに加え、

TiCが同定された。これは、MM処理をしていない粉末から作製したバルク材ではTiCが同定されていないことから、TiCの生成にはステアリン酸を構成している炭素と純チタンがMM処理中に均一に混合され、SPS中の加熱によって固相反応が誘起されることを示唆している。また、Air雰囲気では、それらに加え ω -Ti^{(46), (47)}の生成が認められたが、Ar雰囲気

気では、 β -Ti^{(48)~(50)}が生成した。さらに、Air雰囲気気中MM処理した粉末から作製したバルク材では、 α -Tiの回折ピーク位置が低角度側にシフトしている。このような現象は、ステアリン酸を構成する炭素、水素、酸素がMM処理中にマトリックス中に均一に分散し、SPS中の加熱によってこれらが拡散し、固溶したことを示唆している。しかし、MM処理中の雰囲気を変化させても α -Tiの各結晶面の回折ピーク位置は変わらなかった。

図18 純チタン粉末にステアリン酸量とMM処理雰囲気を変化させて作製した粉末から得られたバルク材の硬さ³¹⁾

表1 各バルク材のユビキタス元素の化学分析組成³¹⁾

材料記号	化学組成 (mass %)			
	H	C	N	O
MM 4h 0.25 g Ar	0.33	1.96	0.27	1.16
MM 4h 0.25 g Air	0.38	1.95	0.63	1.78
MM 4h 0.50 g Ar	0.56	3.02	0.06	4.20
MM 4h 0.50 g Air	0.61	3.09	0.53	5.15
MM 8h 0.25 g Ar	0.35	2.02	0.07	1.04
MM 8h 0.25 g Air	0.39	2.15	0.71	1.27
MM 8h 0.50 g Ar	0.63	3.73	0.35	1.33
MM 8h 0.50 g Air	0.64	3.75	0.76	1.82

ステアリン酸の添加量、MM時間およびMM処理中の雰囲気が異なる粉末から作製したバルク材の硬さと相対密度を図18に示す。MM 4h、ステアリン酸の添加量0.50g以外の条件で、硬さはAir雰囲気の方が13%以上高い値を示した。ArおよびAir雰囲気ともにMM 4h、ステアリン酸の添加量0.50gで最も高い値、それぞれ933HVおよび923HVを示した。MMプロセスは、粉末表面に形成している酸化被膜を微細に粉砕し、それらの酸化物粒子をマトリックス中に均一に分散させることが可能である。したがって、純チタン粉末をAir雰囲気中MM処理することによって、粉末が破碎されるとき、粉末表面には新たなTiO₂が繰り返し生成し、TiO₂粒子の体積分率の増加とそれらの分散によって強化されたと推察した。吉村らは、TiO₂粒子の分散による強化作用は結晶粒微細化による効果よりも大きいと報告³³⁾している。

各条件で作製したバルク材に含まれるユビキタス元素を定量的に分析した結果を表1に示す。Ar雰囲気と比較してAir雰囲気中MM処理することにより、窒素量および酸素量が顕著に増加している。この結果は、これらの元素がMM処理中にAirから供給されたことを示唆しており、ユビキタス元素を利用した合金設計の有効性が示されている。また、表2に示すように添加するステアリン酸の各ユビキタス元素の理論値と表1に示したバルク材に含まれるユビキタス元素の化学分析値を比較すると、水素量および炭素量は、ほぼ同程度の値を示した。したがって、これらのユビキタス元素はステアリン酸から供給されたことを示唆している。一方、窒素量および酸素量は、ステアリン酸の添加量から求めた理論値よりも化学分析値の方が多く含有していることから、Airから供給されている可能性が示唆された。以上の結果から、PCAの添加量とMM処理中の雰囲気を適切に組み合わせれば、バルク材に含まれるユビキタス元素の量を制御できる可能性が示された。すなわち、要求されるバルク材の機械的性質は、

表2 MM処理時に添加したステアリン酸中に含まれるユビキタス元素の理論値³¹⁾

メカニカルミリング時間 (h)	ステアリン酸量 (g) と組成 (mass%)	メカニカルミリング雰囲気	材料記号
4	0.25 (H:0.32, C:1.90, O:0.28)	Ar	MM 4h 0.25 g Ar
		Air	MM 4h 0.25 g Air
	0.50 (H:0.64, C:3.80, O:0.56)	Ar	MM 4h 0.50 g Ar
		Air	MM 4h 0.50 g Air
8	0.25 (H:0.32, C:1.90, O:0.28)	Ar	MM 8h 0.25 g Ar
		Air	MM 8h 0.25 g Air
	0.5 (H:0.64, C:3.80, O:0.56)	Ar	MM 8h 0.50 g Ar
		Air	MM 8h 0.50 g Air

※ Experimentally used pure Ti (H:0.016, C:0.009, O:0.31)

これらの2つのパラメータを適切にコントロールすることによって導き出される。

4. おわりに

本解説では、高価な合金元素を添加せずに純アルミニウムまたは純チタンの機械的性質を飛躍的に向上させる手法に関してプロセス設計および合金設計の概念を紹介した。特にユビキタス化とリサイクル推進の観点からPCAとして添加するステアリン酸を利用したMM-SPSプロセスを新たに構築し、これらの革新的なプロセスから作製された純アルミニウムと純チタンの特性を概説した。

純アルミニウムでは、固相反応によって Al_4C_3 や $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成し、これらの化合物粒子による分散強化や結晶粒のバイモダル化によって、MM処理をしていない粉末から作製したバルク材、すなわち Al_4C_3 や $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を含まない材料と比較して硬さで約4倍、圧縮強度で約6倍の特性が導き出されることに成功した。また、特に873 Kの加熱に対しても極端な硬さの低下は認められず、優れた熱的安定性を示したことは特筆すべき点である。

純チタンでは、機械的性質を高める基となるユビキタス元素の水素および炭素はステアリン酸から供給され、窒素および酸素はAir雰囲気から供給できることを明らかにした。PCAの添加量とMM処理中の雰囲気を選択すれば、ユビキタス元素量を制御することが可能であり、これによってバルク材の機械的性質を容易に制御でき、硬さに関しては13%以上向上させることに成功した。

軽金属に対する革新的なPCAを伴ったMM-SPSプロセスの適用は、図2に示した材料の強化機構が加算的に寄与することによって、レアメタルなどの高価な合金元素を用いずに純アルミニウムおよび純チタンの高強度化が達成できることを実証した。

謝 辞

本研究の一部は、公益財団法人軽金属奨学会教育研究資金を基に行われました。特記して深く感謝の意を表す。純アルミニウム粉末は、東洋アルミニウム株式会社のご厚意により提供されました。関係各位に感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 40周年記念事業実行委員会：アルミニウムの組織と性質，軽金属学会，(1991)。
- 2) 軽金属協会標準化総合委員会：アルミニウムハンドブック（第6版），軽金属協会，(2001)。
- 3) R. M. German：粉末冶金の科学，三浦秀士・高木研一 共訳，内田老鶴圃，(1996)。
- 4) 渡辺兎尚：粉末冶金，技術書院，(1997)。
- 5) 新家光雄，塙 隆夫，池田勝彦，千葉晶彦，古原 忠，成島尚之，土谷浩一，江村 聡，中野貴由，竹中俊英：日本金属学会誌，**72** (2008)，915。
- 6) 新家光雄：第61回白石記念講座 ユビキタス時代に向けたチタンの元素戦略と新しい用途展開，日本鉄鋼協会，(2009)，1-15。
- 7) 新家光雄：日本金属学会誌，**75** (2011)，21-28。
- 8) J. S. Benjamin: Metall. Trans., **1** (1970)，2943-2951。
- 9) 堀内 良，小原嗣朗：軽金属，**32** (1982)，688-695。
- 10) 渡辺龍三：日本金属学会会報，**27** (1988)，799-801。
- 11) 小原嗣朗：軽金属，**40** (1990)，703-711。
- 12) 新宮秀夫：軽金属，**40** (1990)，850-855。
- 13) C. Suryanarayana: Prog. Mater. Sci., **46** (2001)，1-184。
- 14) 粉体工学会：粉体粒子の組織制御による機能付与，日刊工業新聞社，(2008)。
- 15) 金子純一：軽金属，**53** (2003)，601-614。
- 16) 鍋田正雄：粉体工学会誌，**30** (1993)，790-804。
- 17) 大森 守：まてりあ，**39** (2000)，54-57。
- 18) M. Kubota and B. P. Wynne: Scr. Mater., **57** (2007)，719-722。
- 19) 大野卓哉，久保田正広：軽金属，**59** (2009)，659-665。
- 20) M. Kubota: J. Alloys Compd., **434-435** (2007)，294-297。
- 21) 久保田正広：軽金属，**62** (2012)，419-423。
- 22) 大野卓哉，久保田正広：粉体および粉末冶金，**57** (2010)，327-332。
- 23) Y. F. Zhang, L. Lu and S. M. Yap: J. Mater. Process. Technol., **89-90** (1999)，260-265。
- 24) 仙名 保：日本金属学会会報，**27** (1988)，802-804。
- 25) 金 得圭，金子純一，菅又 信：日本金属学会誌，**57** (1993)，679-685。
- 26) 金 得圭，金子純一，菅又 信：日本金属学会誌，**57** (1993)，1325-1332。
- 27) 山崎晃弘，金子純一，菅又 信：軽金属，**52** (2002)，421-425。
- 28) 久保田正広：軽金属，**62** (2012)，424-428。
- 29) PDF: 10-0425, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, International Centre for Diffraction Data, (1999)。
- 30) PDF: 35-0799, Al_4C_3 , International Centre for Diffraction Data, (1999)。
- 31) 大野卓哉，久保田正広：軽金属，**60** (2010)，647-653。
- 32) 大野卓哉，久保田正広：日本機械学会論文集 (A編)，**77** (2011)，26-30。
- 33) 吉村知浩，今井久志，近藤勝義：日本金属学会誌，**73** (2009)，768-772。
- 34) T. Yoshimura, H. Imai, T. Threrujirapong and K. Kondoh: Mater. Trans., **50** (2009)，2751-2756。
- 35) T. Yoshimura, T. Threrujirapong, H. Imai and K. Kondoh: Mater. Sci. Forum, **654-656** (2010)，815-818。
- 36) 孫 斌，李 樹豊，今井久志，三本嵩哲，梅田純子，近藤勝義：スマートプロセス学会誌，**1** (2012)，283-287。
- 37) B. Sun, S. Li, H. Imai, T. Mimoto, J. Umeda and K. Kondoh: Mater. Sci. Eng. A, **563** (2013)，95-100。
- 38) 三本嵩哲，李 樹豊，梅田純子，近藤勝義：粉体および粉末冶金，**60** (2013)，467-474。
- 39) K. Kondoh, B. Sun, S. Li, H. Imai and J. Umeda: Int. J. Powder Metall., **50** (2014)，35-40。
- 40) T. Mimoto, J. Umeda and K. Kondoh: Powder Metall., **59** (2016)，223-228。
- 41) JCPDS: 44-1294, $\alpha\text{-Ti}$, International Centre for Diffraction Data, (1999)。
- 42) JCPDS: 03-0859, TiH_2 , International Centre for Diffraction Data, (1999)。
- 43) JCPDS: 38-1420, TiN , International Centre for Diffraction Data, (1999)。
- 44) JCPDS: 32-1383, TiC , International Centre for Diffraction Data, (1999)。
- 45) 小橋 眞，棚橋伸也，金武直幸：軽金属，**53** (2003)，427-432。
- 46) JCPDS: 71-3947, $\omega\text{-Ti}$, International Centre for Diffraction Data, (1999)。
- 47) Y. Todaka, J. Sasaki, T. Moto and M. Umamoto: Scr. Mater., **59** (2008)，615-618。
- 48) JCPDS: 44-1288, $\beta\text{-Ti}$, International Centre for Diffraction Data, (1999)。
- 49) T. Tsuchiyama, S. Hamamoto, K. Nakashima and S. Takaki: Mater. Sci. Eng. A, **474** (2008)，120-127。
- 50) T. B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, American Society For Metals, First Printing, (1986)，595, 1118, 1284, 1793。