Ti-48 mol%Al/純 Ti 複合調和組織材料の SPS 法を利用した押出し焼結

藤原 弘 吉田 怜央* 津田 達郎* 宮本 博之

同志社大学理工学部機械システム工学科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 79, No. 7 (2015), pp. 372-375
© 2015 The Japan Institute of Metals and Materials

Extrusion Sintering of Harmonic-Structured Composite with Ti-48 mol%Al Alloy and Pure Titanium by SPS Process

Hiroshi Fujiwara, Reo Yoshida*, Tatsuro Tsuda* and Hiroyuki Miyamoto

Department of Mechanical and Systems Engineering, Faculty of Science and Engineering, Doshisha University, Kyotanabe 610-0394

A harmonic-structured composite with a fine grain Ti-48 mol%Al alloy network and dispersed coarse grain pure titanium is produced by extrusion sintering using the spark plasma sintering (SPS) process. The conditions of extrusion sintering by the SPS process are a sintering temperature of 1073 K, a holding time of 1.8 ks and an extrusion pressure of 100 MPa with a pressurization rate of approximately 0.1 MPa/s. The extrusion compact has a rod shape with $\phi 5 \times 48$ mm. The extrusion compact is composed of an elongated harmonic structure with the Ti-48 mol%Al alloy network and the dispersed pure titanium. The Vickers hardness of the extrusion compact is about 220 Hv, which is almost the same as that of a conventional compact.
[doi:10.2320/jinstmet.J2015020]

(Received March 3, 2015; Accepted April 16, 2015; Published July 1, 2015)

Keywords: extrusion sintering, harmonic structure, mechanical milling, spark plasma sintering, titanium aluminum alloy

1. 緒 言

Ti-Al 合金は軽量耐熱材料として期待されているが、室温延性が乏しいため、利用範囲が限られている。常温での Ti-Al 合金の機械的性質を改善させる手法として、メカニカルミリング (Mechanical Milling: MM) と放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering: SPS) 法の組み合わせによる調和組織制御が知られている^{1,2)}。調和組織制御とは、延性に富む粗大結晶粒の周りに高強度な微細結晶粒をネットワーク状に配置させる組織制御であり、高強度かつ高延性を示すことが知られている^{1,2)}。ネットワーク部に Ti-48 mol%Al 合金を、そして分散部に純 Ti を配置した Ti-48 mol%Al/純 Ti 複合調和組織材料は、従来の Ti-48 mol%Al 合金焼結体より高強度かつ高延性を示すことを著者らは明らかにした^{3,4)}。しかしながら、これまでの SPS の焼結体形状はディスク状のみであり、今後の応用に際して利用範囲が限定される。一方で、阿部ら⁵⁾はこのようなディスク状焼結体を再び SPS 内での超塑性押出し加工によりアスペクト比の大きなエンジンバルブ状 Ti-Al 合金成形体を作製している。そこで本研究では、SPS 内で焼結と押出しを同時に行うことができる押出し焼結を考案し、Ti-48 mol%Al/純 Ti 複合調和組織材料の棒状焼結体の作製およびその微細組織と機械的性

質について調査を行った。

2. 実 験 方 法

本研究では、平均粒子径 200 μm の純 Ti 粉末 (純度 99.8%, 福田金属箔粉工業社製) と平均粒子径 260 μm の Ti-48 mol%Al (以後、Ti-Al とする) 合金粉末 (福田金属箔粉工業社製) を用いた。FRITSCH 社製遊星型ボールミル装置 (P-6) を用いて、SKD11 製のミリング容器で Ti-Al 合金粉末と SUJ2 製ボールを 54 ks の MM 処理を行い、平均粒子径 80.5 μm の Ti-Al 合金粉末を得た³⁾。次に、得られた Ti-Al 合金 MM 粉末と純 Ti 粉末を Ti-Al 体積率が 16.5 vol% となるように混合し、36 ks の MM 処理を行い、Ti-Al/Ti 複合 MM 粉末を作製した。この Ti-Al/Ti 複合 MM 粉末を Fig. 1 の模式図に示すようにパンチ-ダイセットに封入し、住友石炭鉱業社製 SPS 装置 (SPS-510L) によって押出し焼結を行った。焼結温度 1073 K まで昇温し、昇温後に 100 MPa まで加圧することで、上部パンチの $\phi 5$ mm の穴から上部の穴付スペーサー (内径 $\phi 7$ mm) の内部に押し出すようにして、Ti-Al/Ti 複合調和組織材の押出し焼結体を作製した。本実験で用いた上部パンチと下部パンチの詳細な形状を Fig. 2(a), (b) にそれぞれ示す。また、押出し焼結時の詳細な温度および圧力履歴を Fig. 3 に示す。この押出し焼結では昇温後の加圧速度 (平均 0.1 MPa/s) が重要であり、速すぎるとグラファイト製のダイが破損する。また、比較用材料と

* 同志社大学大学院生 (Graduate Student, Doshisha University)

して、焼結温度 1073 K, 3.6 ks 保持, 圧力 100 MPa の条件で従来 SPS 法による $\phi 15$ mm のディスク状の Ti-Al/Ti 複合調和組織焼結体も作製した。焼結体は日本電子社製走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy: SEM, JSM-7001FD) およびエネルギー分散型 X 線分析装置 (Energy

Dispersive X-Ray Spectrometer: EDS) 解析を用いて微細組織観察を行い、相の同定にはリガク社製 X 線回折装置 (Smart Lab) を用いた。機械的性質はマツザワ社製ビッカース硬さ試験 (VMT-7) を用い、荷重 196.1 N, 時間 10 s の条件で測定した。

3. 実験結果および考察

Fig. 3 に示すように焼結温度 1073 K, 1.8 ks 保持, 圧力 100 MPa の条件で作製した押し出し焼結体の外観写真を Fig. 4 に示す。断面形状が $\phi 5$ mm で長さ約 48 mm の円柱形状の押し出し焼結体が得られた。この焼結体を長手方向に切断し、押し出し方向の先端部から内部にかけて SEM による観察を行った。Fig. 5(a) に焼結体の押し出し方向の先端部, (b) に先端から 5 mm 付近, (c) に先端部から 10 mm 付近の SEM 反射電子像写真を示す。Fig. 5(a) では、ほとんど焼結されておらず、MM 粉末粒子の形状がそのまま観察される。Fig. 5(b) では、焼結されており Ti-Al/Ti 複合調和組織が観察されるが、多くのポアが観察される。Fig. 5(c) では、ほとんどポアは観察されず緻密に焼結されている。このように先端部から 10 mm 程度までは密度の低い焼結体となっているが、10 mm 以降では十分な密度を有する。Fig. 5 に示すように押し出し焼結によって作製された Ti-Al/Ti 複合調和組織は、従来の焼結体と比較してネットワーク構造が押し出し方向に対して伸長した形状となっている。これは、上部パンチの押し出し加工部の側面からの圧力による塑性変形の影響である。Fig. 6 に示す X 線回折結果よりわかるように、この押し出し焼結体は純 Ti, TiAl, Ti_3Al から構成されていることがわかる。次に、押し出し焼結体の EDS 結果を Fig. 7 に示す。Fig. 7(a) は、先端部より 10 mm 以降の断面 SEM 反射電子像写真であり、(b) および (c) に Al および Ti の EDS 元素マッピング結果をそれぞれ示す。Fig. 7(b) および (c) に示すように、Al 元素の分布は (a) の暗いコントラストのネットワーク領域に対応しており、Ti 元素の分布は明るいコントラストの分散領域で高濃度である。Fig. 6, 7 の結果より、TiAl および Ti_3Al 相は Ti-Al 合金としてネットワーク領域に存在しており、純 Ti は分散領域に存在していることがわかる。このことから押し出し焼結体はネットワーク構造が押し出し方向に伸張しているが、従来の焼結体と同様な相構成の Ti-Al/Ti 複合

Fig. 1 Schematic illustration of the punch and die system of spark plasma sintering process for the extrusion sintering.

Fig. 2 Detailed shapes of (a) upper punch and (b) bottom punch. (Unit: mm)

Fig. 3 Temperature and pressure history of the extrusion sintering.

Fig. 4 Appearance of the extrusion compact.

Fig. 5 SEM micrographs of (a) the tip area, (b) about 5 mm area and (c) about 10 mm area from the tip of the extrusion compact.

Fig. 6 XRD result for the extrusion compact.

調和組織を有していることが確認できる。

次に、ビッカース硬さ試験により押し焼結体の機械的性質を評価した。Fig. 8 に、Fig. 4 に示す押し焼結体の先端部から長手方向の距離に伴うビッカース硬さの変化を示す。また、硬さは円柱形状の円柱側面近傍と中心部において測定し、側面部は□で中心部は○で示した。Fig. 8 より先端部では硬さは低いことがわかる。これは Fig. 5(a) に示すように

Fig. 7 SEM micrograph and EDS analysis results. (a) shows the harmonic structure of the extrusion compact. (b) and (c) show the elements distribution of Al and Ti, respectively.

Fig. 8 Vickers hardness results with distance from the tip of the extrusion compact.

焼結密度が十分ではないためである。そして、10 mm 付近から急激に上昇し、10 mm 以降では約 220 Hv の一定の硬さを示す。また、円柱側面部と中心部において硬さに違いはなかった。Fig. 8 には、同じ 1073 K, 1.8 ks 保持, 100 MPa の条件で SPS 焼結した従来の焼結体の平均硬さを破線で示しており、押し焼結により作製した Ti-Al/Ti 複合調和組織材料は、従来の焼結体とほぼ同程度の硬さを有することが明らかとなった。以上のことより、円柱状の押し焼結体

は、従来焼結体と同様な機械的特性^{3,4)}を有することが期待できる。

4. 結 言

メカニカルミリング法および放電プラズマ焼結法を用い、Ti-48 mol%Al/純 Ti 複合調和組織材料の押出し焼結体を作製した。焼結温度 1073 K, 1.8 ks 保持, 100 MPa の条件で作製した押出し焼結体の形状は、 $\phi 5 \text{ mm} \times 48 \text{ mm}$ の円柱形状を呈しており、押出し先端部より 10 mm までは多くのポアを有し低硬度であるが、10 mm 以降は約 220 Hv の硬度を有する押出し焼結体が得られた。この円柱状の押出し焼結体は従来法によるディスク状焼結体とほぼ同程度の硬さを有している。

本研究は、(公財)天田財団一般研究開発助成(AF-2012023)を受けて遂行されました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) H. Fujiwara, R. Akada, A. Noro, Y. Yoshita and K. Ameyama: Mater. Trans. **49**(2008) 90-96.
- 2) T. Sekiguchi, K. Ono, H. Fujiwara and K. Ameyama: Mater. Trans. **51**(2010) 39-45.
- 3) H. Fujiwara, T. Kawabata, H. Miyamoto and K. Ameyama: Mater. Trans. **54**(2013) 1619-1623.
- 4) H. Fujiwara, R. Yoshida, H. Miyamoto and K. Ameyama: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metal. **60**(2013) 413-419.
- 5) T. Abe, H. Hashimoto, Y. Saito, Y. Nishizawa and H. Takeda: Materia Japan **39**(2000) 69-71.