MA/MM/SPS プロセスを用いて作製した炭化チタン粒子強化マグネシウムナノ複合体の機械的性質におよぼす焼結条件の影響*

川 森 重 弘¹ 川 島 禎 史² 藤 原 弘³ 黒 田 潔¹ 春 日 幸 生¹

¹玉川大学工学部エンジニアリングデザイン学科

²株式会社巴商会

³静岡理科大学理工学部機械工学科

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 82, No. 8 (2018), pp. 326–331

© 2018 The Japan Institute of Metals and Materials

Effects of the Sintering Conditions on the Mechanical Properties of Titanium-Carbide-Particle-Reinforced Magnesium Nanocomposites Fabricated by Mechanical Alloying/Mechanical Milling/Spark Plasma Sintering

Shigehiro Kawamori¹, Yoshihumi Kawashima², Hiroshi Fujiwara³, Kiyoshi Kuroda¹ and Yukio Kasuga¹

¹Department of Engineering Design, Tamagawa University, Machida 194–8610

²Tomoe Shokai Co., Ltd., Tokyo 144–8505

³Department of Mechanical Engineering, Shizuoka Institute of Science and Technology, Fukuroi 437–8555

To enhance the mechanical properties of Mg alloys, we have fabricated Mg/TiC composites by reinforcing the Mg matrix composed of nanosize crystal grains with 20 vol% TiC nanoparticles. The Mg/TiC nanocomposites were fabricated by mechanical milling (MM) and spark plasma sintering (SPS). The TiC nanoparticles were produced by mechanical alloying (MA). The effects of the applied pressure and holding time during SPS on the mechanical properties of this nanocomposite were investigated. Microstructure observations and elemental analysis show that the TiC particles (TiC_p) in the nanocomposites have an ultrafine microstructure with an average particle size of approximately 9 nm and they aggregate within the Mg matrix. The Vickers hardness of the nanocomposites increases to 150 HV when the SPS applied pressure and holding time are increased. However, the increase in the hardness is accompanied by a decrease in the bending strength. The main factors for the improvement of the mechanical properties of the 20 vol% TiC_p/Mg nanocomposite are considered to be the density and compressive residual stress. [doi:10.2320/jinstmet.J2018021]

(Received April 4, 2018; Accepted May 7, 2018; Published June 8, 2018)

Keywords: mechanical alloying, mechanical milling, spark plasma sintering, titanium-carbide-particle-reinforced magnesium nanocomposites, mechanical properties, sintering conditions, residual stress

1. 緒 言

近年、自動車の軽量化に伴い、Al 合金の代替として Mg 合金の需要が高まっている。しかしながら、一般的に Mg 合金は、Al 合金よりも、硬さ、0.2%耐力、引張強さおよび曲げ強さなどの機械的性質に劣っている。Mg 合金の機械的性質改善の一手段として、粉末冶金法を用いてセラミックス粒子により強化した純 Mg 複合材料の作製とその機械的性質に関する研究が行われている¹⁻⁷⁾。

セラミックス粒子強化金属基複合材料の強化材として、炭化チタン (TiC) は要求すべき特性を有している。TiC は、Al₂O₃ や SiC のような他の一般的な強化材よりも高硬度 (3200 HV)⁸⁾、高弾性率 (451 GPa)⁸⁾ であり、耐摩耗性や熱安定性も高い。セラミックス粒子強化金属基複合材料にとって、最も重要な因

子は、金属とセラミックス粒子界面の接合強度であり、それは一般的に金属とセラミックス間のぬれ性によって評価される。Al₂O₃ や SiC は、比較的 Mg と良好なぬれ性を示すことが報告されている^{9,10)}。

しかしながら、TiC は SiC よりも高い化学的安定性を有しているため、TiC と Mg 間のぬれ性は SiC と Mg 間のそれよりも乏しいと考えられる^{11,12)}。TiC をナノ粒子化することで、TiC の表面は活性になり、その比表面積が大きくなることから、TiC と Mg 間のぬれ性が改善され、結果として良好な接合性が期待できる。

本報では、Mg 合金以上の高い機械的性質を有する TiC 粒子 (TiC_p) 強化 Mg (TiC_p/Mg) 複合材料を試作するために、TiC のナノ粒子化かつ Mg 母材組織の微細化を図った。TiC ナノ粒子は、Ti 粉末と C 粉末の長時間メカニカルアロイング (MA) 処理によって作製した。TiC ナノ粒子を純 Mg とともに長時間メカニカルミリング (MM) 処理することで、TiC ナノ粒子と Mg 粉末の複合化および Mg 組織の微細化を試みた。得ら

* Mater. Trans. 59 (2018) 82–87に掲載

れたMM粉末を放電プラズマ焼結 (SPS) 処理することで, TiC ナノ粒子で強化したナノ結晶粒を有する Mg 基複合体 (TiC_p/Mg ナノ複合体) を作製し, TiC_p/Mg ナノ複合体の機械的性質におよぼす SPS 時の加圧力および保持時間の影響について調査した。

2. 実験方法

2.1 TiC_p/Mg ナノ複合体の作製

Fig. 1 に Ti 粉末と C 粉末から TiC ナノ粒子 (ナノ TiC_p) を生成させるための MA プロセスを示す。供試材として, 純 Ti 粉末 (粉末粒径 $45\ \mu\text{m}$, 純度99.9%, 株式会社高純度化学研究所製) と C 粉末 (粉末粒径 $5\ \mu\text{m}$, 純度99.7%, 株式会社高純度化学研究所製) を用いた。Ar ガス雰囲気中にて, 容量 $250\ \text{cm}^3$ の ZrO_2 製容器内に直径 $5\ \text{mm}$ の ZrO_2 製ボールを $80\ \text{cm}^3$ ($263\ \text{g}$) 投入し, Ti 粉末と $50\ \text{mol}\%$ C 粉末の混合粉末 $20\ \text{cm}^3$ ($14.8\ \text{g}$) およびミリング助剤として混合粉末に対して $8\ \text{mass}\%$ のステアリン酸 ($1.18\ \text{g}$) を入れ, ZrO_2 製蓋にて容器密閉後, 遊星型ボールミル装置 (P-5, フリッチュ社製) を用いて回転数 $400\ \text{rpm} \times 518.4\ \text{ks}$ で MA 処理を行った。

Fig. 2 に, $20\ \text{vol}\%$ TiC_p/Mg ナノ複合体作製のための MM/SPS プロセスを示す。Ar ガス雰囲気中にて, 容量 $250\ \text{cm}^3$ の

Fig. 1 MA process for production of TiC_p from Ti and C powders.

Fig. 2 MM/SPS process to fabricate the $20\ \text{vol}\%$ TiC_p/Mg nanocomposites.

ZrO_2 製容器内に直径 $5\ \text{mm}$ の ZrO_2 製ボールを $80\ \text{cm}^3$ ($263\ \text{g}$) 投入し, 純 Mg 粉末 (粉末粒径 $180\ \mu\text{m}$, 純度99.5%, 株式会社高純度化学研究所製) と $518.4\ \text{ks}$ MA 処理にて作製したナノ TiC_p を $8:2$ の体積割合で混合した粉末 $40\ \text{cm}^3$ ($32.6\ \text{g}$) およびミリング助剤として混合粉末に対して $8\ \text{mass}\%$ のステアリン酸 ($2.61\ \text{g}$) を入れ, ZrO_2 製蓋にて容器密閉後, 遊星型ボールミル装置を用いて回転数 $400\ \text{rpm} \times 259.2\ \text{ks}$ で MM 処理を行った。

MM 処理によって得られた $20\ \text{vol}\%$ ナノ TiC_p/Mg 粉末 ($1.49\ \text{g}$) を Ar ガス雰囲気中にて, 内径 $20.0\ \text{mm}$ のグラファイト製ダイスに入れ, グラファイト製パンチで密閉後, SPS 装置 (DR. SINTER LAB™ SPS-515S; 富士電波工機株式会社製) に装入し, Ar ガス雰囲気中, SPS 温度 $878\ \text{K}$, 成形圧力 $40\sim 80\ \text{MPa}$, 保持時間 $0.6\ \text{ks}$ または $3.6\ \text{ks}$ にて焼結した。グラファイト製ダイスを $323\ \text{K}$ まで炉冷することで, 直径約 $20\ \text{mm} \times$ 厚さ約 $2\ \text{mm}$ の $20\ \text{vol}\%$ TiC_p/Mg ナノ複合体を作製した。

2.2 評価

Ti 粉末と C 粉末の MA 処理より作製した TiC_p および TiC_p と Mg 粉末の MM 処理にて作製した $20\ \text{vol}\%$ ナノ TiC_p/Mg 粉末を SPS 処理することで得た $20\ \text{vol}\%$ TiC_p/Mg ナノ複合体の構成相の同定は, X 線回折 (XRD) 測定装置 (RAD-ⅢB; 株式会社リガク製) を用い, X 線源 $\text{Cu K}\alpha$, 管電圧 $40\ \text{kV}$ および管電流 $40\ \text{mA}$, 回折角 $20\sim 90^\circ$ の測定条件で行われた。 $20\ \text{vol}\%$ TiC_p/Mg ナノ複合体の残留応力評価は, 微小部 X 線応力測定装置 (AutoMATE II; 株式会社リガク製) を用い, X 線源 $\text{Cu K}\alpha$, 管電圧 $40\ \text{kV}$ および管電流 $50\ \text{mA}$, 回折角 $25\sim 160^\circ$ の測定条件で行われた。 $20\ \text{vol}\%$ TiC_p/Mg ナノ複合体の組織観察および元素分析は, 走査型電子顕微鏡 (SEM, VE-9800S; 株式会社キーエンス製), 透過型電子顕微鏡 (TEM) およびエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) (JEM-2100F および JED-2300T, 日本電子株式会社製) を用いて行われた。

$20\ \text{vol}\%$ TiC_p/Mg ナノ複合体の元素分析では, 走査型透過電子顕微鏡 (STEM)-EDS によって面分析および点分析が行われた。点分析結果は, $20\ \text{vol}\%$ TiC_p/Mg ナノ複合体のおよその元素割合を得るために標準試料を用いない各元素の特性 X 線強度の補正值から求めた“半定量”値で示した。また, 単体および化合物の同定は, XRD 結果と併せて行われた。

$20\ \text{vol}\%$ TiC_p/Mg ナノ複合体の密度を求めるため, 各 SPS 条件に対し 3 試料作製し, 比重計 (DME-220, 新光電子株式会社) を用いて 1 試料に対し 5 回測定し, 3 試料の平均値を各 SPS 条件での密度値とした。 TiC_p/Mg ナノ複合体の表面硬さは, 密度測定後の全ての試料をビッカース硬さ試験機 (MV-1, 株式会社森試験機製作所, 試験力 $49\ \text{N} \times$ 試験時間 $10\ \text{s}$) にて, 1 試料に対し 5 回測定し, 3 試料の平均値を各 SPS 条件での硬さ値とした。

各 SPS 条件に対し 5 試料作製した TiC_p/Mg ナノ複合体を放電加工機 (A500W, 株式会社ソディック) にて, 長さ $19.6\ \text{mm} \times$ 幅 $5.0\ \text{mm} \times$ 厚さ $1.4\ \text{mm}$ の曲げ試験片に加工後, 試験片両面をバフ研磨し, $20\ \text{kN}$ 万能試験機 (SC-20CJ; 株式会社東京衡機試験機製) を用いて, クロスヘッド速度 $2.0\ \text{mm/min}$ にて三点曲げ試験を行った。試験片が破断するまでの最大荷

重から、一般式を用いて曲げ強さを求め、5 試料の平均値を各 SPS 条件での曲げ強さ値とした。

3. 結果および考察

3.1 TiC_p/Mg ナノ複合体の組織

Fig. 3(a)–(f)に10.8, 21.6, 32.4, 43.2, 86.4および518.4 ksでTi粉末とC粉末のMA処理を行った各MA粉末のXRD結果を示す。MA処理時間21.6 ksからTiとCの固相反応によりTiCが生成し始めており、86.4 ksではTiCのみ同定されている。本報では、 TiC_p をナノ粒子化するために、最長518.4 ksMA処理した粉末を用いた。

Fig. 3 XRD patterns of the Ti and C MA powders for MA times of 10.8 (a), 21.6 (b), 32.4 (c), 43.2 (d), 86.4 (e), and 518.4 ks (f).

Fig. 4(a)–(c)に各 SPS 条件 (SPS 加圧力および保持時間)での20 vol% TiC_p/Mg ナノ複合体のXRD結果を示す。得られたナノ複合体は、すべての SPS 条件で同じ構成相を示している。Mg および TiC、に加えて、MgO および ZrO_2 がナノ複合体中に存在していることがわかる。MgO は、MM/SPS プロセスでの温度上昇により、ボールミル容器およびグラファイト製ダイス内にてMgの酸化のため生成し、 ZrO_2 は、MA/MM プロセスでの ZrO_2 製ボールや容器からの混入により生じたと考えられる。

Fig. 5(a)に加圧力80 MPa、焼結温度848 Kおよび保持時間3.6 ksでSPS処理した20 vol% TiC_p/Mg ナノ複合体のTEM観察結果、Fig. 5(b)–(d)にそのナノ複合体のMg、O、TiおよびCの元素分析(面分析)結果を示す。TEM観察結果から、粒子径4~19 nm(平均粒子径9 nm)を有する超微細な

Fig. 4 XRD patterns of the 20 vol% TiC_p/Mg nanocomposites fabricated with SPS applied pressures and holding times of 40 MPa and 0.6 ks (a), 80 MPa and 0.6 ks (b), and 80 MPa and 3.6 ks (c).

Fig. 5 TEM image (a) and elemental analysis of Mg (b), O (c), Ti (d), and C (e) for the 20 vol% TiC_p/Mg nanocomposite produced with a SPS applied pressure of 80 MPa and a holding time of 3.6 ks.

粒子が多くみられ、それらの粒子は凝集している。Fig. 4 の XRD 結果および面分析結果から、それらの粒子は TiC と推定される。しかしながら、Ti の分析結果は、それらの粒子と一致しているが、C については、この分析結果では対応しているかどうかの判断は難しい。そこで、20 vol% TiC_p/Mg ナノ複合体中のいくつかの粒子を STEM-EDS を用いて半定量分析(点分析)することで、TiC の同定を試みた。

Fig. 6(a) に TEM 観察結果、Fig. 6(b) に Fig. 6(a) で示した点分析結果を示す。Ti-C 平衡状態図¹³⁾をみると TiC 相中の Ti の組成は、50–68 mol% であるので、本報のように Ti と C の化学量論比で TiC_p を作製することで、余剰の C が単独または TiC と共存している可能性がある。したがって、Fig. 6 (b) から、point 2 の粒子は TiC とみられるが、point 1 および point 3 の粒子は TiC と C が共存した粒子であると考えられる。ここで、点分析結果で Mg および O が現れたのは、粒子近傍の Mg および O の特性 X 線強度が取り込まれたためとみられる。

Fig. 7(a) に加圧力 80 MPa、焼結温度 848 K および保持時間 0.6 ks で SPS 処理した 20 vol% TiC_p/Mg ナノ複合体の TEM 観察結果、Fig. 7(b) に Fig. 7(a) で示した点分析結果を示す。point 4 および point 5 の 10 nm の粒子径を有する粒子は、MgO と同定される。なお、XRD によって同定された ZrO₂ は TEM 観察結果および元素分析では見られなかった。

異なる SPS 条件で作製したナノ複合体の TEM 観察結果から、SPS 条件によらず、 α -Mg 固溶体の結晶粒径は 8–11 nm であることがわかった。

また、本報でおこなった XRD、TEM 観察および STEM-EDS による元素分析結果から、TiC 粒子、MgO 粒子および α -Mg 固溶体の結晶粒の粒径、形状および分散状態のような 20 vol% TiC_p/Mg ナノ複合体の組織におよぼす SPS 条件の影響は、あまり見られなかった。

3.2 TiC_p/Mg ナノ複合体の密度

Fig. 8 に 20 vol% TiC_p/Mg ナノ複合体の密度におよぼす SPS 加圧力および保持時間の影響について示す。加圧力の増加に伴い、密度は、保持時間 0.6 ks で、ほとんど変化が見られないが、3.6 ks で上昇している。より長い SPS 保持時間で密度が増加する理由は、上述したとおり SPS 条件によるナノ複合体の組織の違いはあまり見られないことから、時間に伴う緻密化の進行によるものと考えられる。

3.3 TiC_p/Mg ナノ複合体の機械的性質

Fig. 9 に 20 vol% TiC_p/Mg ナノ複合体表面のビッカース硬さにおよぼす SPS 加圧力および保持時間の影響について示す。加圧力の増加に伴い、ビッカース硬さが増加している。特に、より保持時間が長い 3.6 ks において硬さの増加が顕著である。

Fig. 6 TEM image of the 20 vol% TiC_p/Mg nanocomposite produced with a SPS applied pressure of 80 MPa and holding time of 3.6 ks (a) and quantitative analysis results of the particles shown in (a) (b).

Fig. 7 TEM image of the 20 vol% TiC_p/Mg nanocomposite produced with a SPS applied pressure of 80 MPa and a holding time of 0.6 ks (a) and quantitative analysis results of the particles shown in (a) (b).

Fig. 8 Effects of the SPS applied pressure and holding time on the density of the 20 vol% TiC_p/Mg nanocomposite.

Fig. 10 Effects of the SPS applied pressure and holding time on the compressive residual stress of the 20 vol% TiC_p/Mg nanocomposite.

Fig. 9 Effects of the SPS applied pressure and holding time on the Vickers hardness of the 20 vol% TiC_p/Mg nanocomposite. The hardness range of the AZ91 Mg alloy is shown for comparison.

Fig. 11 Effects of the SPS applied pressure and holding time on the bending strength of the 20 vol% TiC_p/Mg nanocomposite.

ことがわかる。加圧力 80 MPa および保持時間 3.6 ks の SPS 条件で作製したナノ複合体の硬さが、高強度 Mg 合金 AZ91¹⁴⁾ よりもはるかに高く、約 150 HV の最も高い値を示した。

Fig. 10 に 20 vol% TiC_p/Mg ナノ複合体の圧縮残留応力におよぼす SPS 加圧力および保持時間の影響について示す。保持時間によらず、加圧力の増加に伴い圧縮残留応力が増加している。SPS 条件による組織変化はほとんど見られなかったことから、SPS 加圧力が增加することで、ナノ複合体は残留圧縮応力のみが増加すると考えられる。

したがって、SPS 保持時間に関係なく、SPS 加圧力増加に伴い硬さが上昇する要因は、圧縮残留応力の増加であるといえる。また、長時間保持の方が硬さ上昇の傾きが大きい要因は、Fig. 8 で示す密度と非常に相関関係があり、保持時間増

加によるナノ複合体の緻密化進行であることが予測できる。

Fig. 11 に 20 vol% TiC_p/Mg ナノ複合体の曲げ強さにおよぼす SPS 加圧力および保持時間の影響について示す。曲げ強さは、SPS 保持時間に依らず、加圧力の増加に伴い低下している。さらに、保持時間が長いほうが曲げ強さの値のばらつきが小さい。

Fig. 12 に保持時間 3.6 ks、加圧力 40 MPa (Fig. 12(a) (b)) および 80 MPa (Fig. 12(c) (d)) にて作製した 20 vol% TiC_p/Mg ナノ複合体のビッカース硬さ試験(試験力 49 N)により形成した圧痕の SEM 観察結果を示す。加圧力 40 MPa で作製した試料では見られないが、より加圧力の高い 80 MPa で作製した試料では、圧痕の角からクラックが生じていることがわかる。

Fig. 10 より、加圧力の増加に伴いナノ複合体内の圧縮残留

Fig. 12 SEM images of the indentations produced by Vickers hardness testing of 20 vol% TiC_p/Mg nanocomposites fabricated with SPS applied pressures of 40 MPa (a) and (b), and 80 MPa (c) and (d) (SPS holding time 3.6 ks).

応力が増加するため、硬さは上昇するが延性が低下する。よって、同じ試験力下で硬さ試験機の圧子がナノ複合体に負荷されるとき、低いSPS加圧力(40 MPa)で作製したナノ複合体よりも高い加圧力(80 MPa)で作製したナノ複合体の方がぜい性であるため、クラックが生じたと考えられる。したがって、より高いSPS加圧力で作製したナノ複合体は、より低い加圧力で作製した複合体よりも低い荷重でクラックを生じるため、より早期の破壊を導く。以上の考察から、SPS加圧力が増加することで曲げ強さが低下すると結論づけられる。

4. 結 論

MA、MM および SPS プロセスを用いて作製した20 vol% TiC_p/Mg ナノ複合体の機械的性質におよぼす焼結条件(SPS加圧力および保持時間)の影響について調査した。その結果、以下の知見が得られた。

(1) 異なる焼結条件にて作製した TiC_p/Mg ナノ複合体の組

織は、それらのXRD、TEM観察およびSTEM-EDS元素分析結果から、ほとんど変わらないことがわかった。

(2) STEM-EDS元素分析結果から、 TiC_p/Mg ナノ複合体の組織は、多くの超微細な TiC 粒子および TiC/C 粒子を有しており、それらの粒子径は約9 nmであり凝集していた。また粒子径約10 nmの MgO 粒子もまた存在していた。

(3) TEM観察結果から、SPS条件にかかわらず、それらのナノ複合体の $\alpha\text{-Mg}$ 固溶体と同定された結晶粒径は、8~11 nmと超微細であることがわかった。

(4) TiC_p/Mg ナノ複合体の密度は、SPS加圧力の増加に伴い、SPS保持時間0.6 ksではほとんど変化がなかったが、より長時間保持の3.6 ksでは、増加した。

(5) SPS保持時間に依らず、SPS加圧力の増加に伴い、 TiC_p/Mg ナノ複合体のビッカース硬さは上昇し、曲げ強さは低下した。その要因は、加圧力増加に伴うナノ複合体内の残留圧縮応力の増加によるものであると考えられる。

文 献

- 1) H. Ferkel and B. L. Mordike: *Mater. Sci. Eng. A* **298**(2001) 193-199.
- 2) A. Yamazaki, J. Kaneko and M. Sugamata: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.* **48**(2001) 61-66.
- 3) A. Yamazaki, J. Kaneko and M. Sugamata: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.* **48**(2001) 397-403.
- 4) Z. Drozd and Z. Trojanova: *Mater. Sci. Forum* **567-568**(2007) 189-192.
- 5) S. Kawamori, H. Fujiwara, K. Kuroda and Y. Kasuga: *Steel Research International Special ed.* (2012) 823-826.
- 6) S. Kawamori, H. Fujiwara and Y. Kasuga: *Mater. Sci. Forum* **783-786**(2014) 2433-2438.
- 7) H. Fujiwara, S. Hamanaka, S. Kawamori and H. Miyamoto: *Mater. Trans.* **55**(2014) 543-548.
- 8) K. Tanba et al.: *Handbook of Ceramics*, 2nd Edition, (The Ceramics Society of Japan, Tokyo, 2002) p. 1159.
- 9) W. Shi, M. Kobashi and T. Choh: *J. JILM.* **49**(1999) 291-295.
- 10) S. W. Lim and T. Choh: *J. Japan Inst. Metals* **56**(1992) 210-217.
- 11) T. Choh: *Tetsu-to-Hagané* **76**(1990) 1623-1632.
- 12) S. W. Lim and T. Choh: *J. JILM.* **42** (1992) 772-778.
- 13) H. Okamoto: *Phase Diagrams for Binary Alloys*, Second Edition, (ASM International, Ohio, 2010) p. 187.
- 14) M. M. Avedesian and H. Baker: *Magnesium and Magnesium Alloys*, (ASM International, Ohio, 1999) p. 231.