研 究

チタン繊維のパルス通電焼結

小林 慶三, 尾崎 公洋, 西尾 敏幸, 多田 周二, 中山 博行, 三上 祐史

(独)産業技術総合研究所サステナブルマテリアル研究部門, 〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴が洞 2266-98.

Pulsed Current Sintering of Titanium Fiber

Keizo Kobayashi, Kimihiro Ozaki, Toshiyuki Nishio, Syuji Tada, Hiroyuki Nakayama and Yushi Mikami

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Material Research Institute for Sustainable Development,
2266-98 Anagahora, Shimoshidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan.

Received August 17, 2009

SYNOPSIS

Porous titanium compacts were prepared by a pulsed current sintering of titanium fiber under a low pressure. The punch fixed on the electrode enabled the fabrication of the porous material with any thickness. When a non-conductive die was used for the pulsed current sintering, pulsed current was passed to titanium fiber directly. Therefore the each titanium fiber of 100 μm diameter was joined by applying 0–800 A pulse current for five seconds. When the frequency of the pulsed current was higher, the compact was sufficiently heated, and the junction of the titanium fiber became strong. In these experimental conditions, the porous titanium compact having porosity from 40% to 60% were formed stably.

The junction of the titanium fiber occurred in the early stage of the pulsed current sintering and became stronger by the latter heating. Even if the obtained porous titanium compact heated in the air, most of the joints between the titanium fibers did not come off.

KEY WORDS

pulsed current sintering, titanium fiber, porous material, porosity, frequency

1 緒 言

パルス通電焼結は、導電性のある型に粉末を充填し、パルス状の電流を流しながら加圧して焼結する技術¹⁾である。原理的にはホットプレスに近い焼結技術であるが、焼結する対象粉末が金属のように導電性を有する粉末である場合には、粉末にも電気が流れるために少し焼結メカニズムが異なってくる²⁾ものと考えられる。粉末に電気が流れると、粉末の接触部分では電気抵抗が大きくなるため、大きなジュール加熱が発生して粉末どうしの焼結が短時間に生じ、緻密化を促進するものと考えられる。パルス通電焼結では導電性を有する型として、一般的には黒鉛が利用され、型に流れる電流のジュール加熱により焼結体全体の温度を比較的容易に制御することができる。また、一般のヒーターを用いた加熱に比べて加熱空間が小さいため、省エネルギーの焼結技術と考えることもできる。

パルス通電焼結において、粉末ではなく金属繊維を用いると、繊維の接触部分に生じるジュール加熱により接触部分を

接合して多孔質成形体を作製することができる。これまでに非導電性の型に銅繊維を充填し、低加圧下でのパルス通電焼結により任意の気孔率を有する多孔質成形体を作製できることを報告³⁾した。銅繊維は比較的軟らかく、導電性に優れるため、低い加圧力下で高いパルス電流を高い周波数で短時間付与することで多孔質成形体に加工することができた。

本研究では、本プロセスをチタン繊維に適用して多孔質成形体を作製することを目的とした。チタン繊維は銅繊維に比べて剛性が高く、焼結雰囲気による炭化や酸化の問題があり、多孔質体への成形条件は銅繊維の場合とは異なってくるものと考えられる。そこで、多孔質成形体の気孔率やパルス条件を変化させて、チタン多孔質成形体の作製を試みた。

2 試料及び実験方法

出発原料としてFig.1にSEM写真を示す断面形状が80 μm × 40 μm 程度の矩形であるチタン繊維を用い、パルス通電焼結による多孔質成形体を作製した。チタン繊維はチタン箔を

Fig.1 SEM images of titanium fiber.

ロール状にして機械加工により作製した繊維であるため、その断面は矩形になっているものである。チタン繊維を内径10 mm、外径15 mmで高さ30 mmのバイレックス製パイプに充填し、黒鉛製のパンチを用いてパルス通電焼結に供した。パルス通電焼結には加圧力を小さくできる機械式的加圧機構を有し、パルス状の電流を印加するためのインバータ式電源を有しているPLASMAN(エス・エス・アロイ製)を用いた。なお、パルス通電焼結は10 Pa程度の真空雰囲気にて行い、繊維表面の酸化を防止した。

通電条件は、パルス電流のピーク電流値、ボトム電流値、周波数、電流のON/OFF比(デューティ比と記す)、通電時間を変化させることができるが、予備実験の結果からボトム電流を0 A、ピーク電流を800 A、デューティ比を50%として、通電時間と周波数による焼結性の変化について検討した。また、成形体の気孔率による焼結性の違いを検討するため、バイレックス製パイプに充填するチタン繊維の重量を変化させて、気孔率が70%、60%、50%の成形体を作製した。

任意の厚み(本実験では2 mm)の成形体を得るため、パルス通電焼結装置はFig.2(a)のように改造を行った。本装置は上部電極を機械的な駆動機構により制御して加圧する構造であるため、上部パンチを電極に固定した。上部パンチは黒鉛製であり、Fig.2(b)のように電極と接する部分をステンレス鋼製治具で固定した。パンチの位置は機械的に駆動する部分にて測定できるため、繊維をはさまずに上下パンチどうしが接触した位置をゼロ点とした。所定の重量のチタン繊維をバイレックス製パイプに充填した後、上部パンチを下降させて目的の成形体厚みの位置で停止させた。一般のパルス通電焼結では、加圧力を一定とした条件で焼結が行われるが、本実験では上部パンチの位置を固定することで成形を行った。すなわち、繊維の変形に伴って加圧力は上昇するが、目的の気孔率が得られる成形体厚みまで加圧してパンチ位置を固定した。なお、通電により繊維間の接合が生じるため加圧力は減少するが、本実験条件であれば放電や電氣的な断線を生じる

Fig.2 The apparatus for the pulsed current sintering under a low pressure. (a) appearance and (b) schematic drawing.

Fig.3 Electric resistance of porous titanium compact with a various porosity plotted against current-carrying time.

ことなく通電を行うことができた。

パルス電流の通電時の電流、電圧、加圧力を測定するとともに、得られた成形体における繊維の状態をSEMにて観察した。

3 実験結果および考察

3.1 気孔率およびパルス電流条件による通電特性の変化

充填するチタン繊維の重量を変えて、気孔率を変化させた場合のパルス電流通電時間に伴う電気抵抗の変化をFig.3に示す。ボトム電流0 A、ピーク電流800 A、デューティ比50%のパルス電流を周波数100 Hzにて5秒間通電して測定を行った。電気抵抗はパルス電流の平均電流値と電圧値を実測し、

それらから計算した系全体(本装置の電気が流れる回路全体)の値であり,チタン繊維のみの電気抵抗を示すものではない。すなわち,電源から電極までの電気抵抗や電極部の抵抗、電極とパンチの接触抵抗などの電気抵抗も含まれた値として計算している。ただし,チタン繊維に起因する電気抵抗以外はほぼ一定であり, Fig.3における各曲線の違いはチタン繊維の充填割合,すなわち気孔率に起因するものと考えられる。気孔率が70%の場合にはチタン繊維の割合が少ないため,初期の電気抵抗は高くなっているが,通電時間に伴いチタン繊維間の接合が生じて電気抵抗が低下している。その後,通電時間が4秒以上になるとほぼ一定の電気抵抗となっており,本実験条件における接合が終了しているものと考えられる。一方,気孔率の小さな60%や50%の試料では,初期の電気抵抗は少し小さく,70%の試料より早い時間で電気抵抗が一定値に到達している。また,60%と50%という気孔率の差異による電気抵抗の変化はわずかであった。これは,パイプの中に充填したチタン繊維の割合がある程度以上になると繊維の接触部の数があまり増加しないため,接触部の接合が同程度の通電時間で完了することを意味するものと考えられる。さらに気孔率を低下させると繊維は点接触から面接触に変わり,初期の電気抵抗が小さくなるものと予想されるが,気孔率を40%より小さくして目的の2mm厚みの成形体を得るには初期加圧力が大きくなり,パイレックス製パイプでは対応ができなかった。なお,通電時の温度分布を目視にて観察したが,通電初期には繊維の接触部が高温になっているようであるが,通電の後半では黒鉛製のパンチの方が成形体より高い温度を示していた。得られた成形体はいずれの気孔率においても,繊維どうしの接合が見られ,パイプから取り出しても形状の変化は認められなかった。

気孔率を変えることにより,初期の加圧力および通電に伴う加圧力の変化が観察された。そこで,パルス通電時の加圧

力変化を調べた。通電時の加圧力の変化をより明確に調べるため,パイレックス製パイプが破壊されない限界の気孔率40%にてパルス電流を印加した。パルス電流はボトム電流0A,ピーク電流800A,デューティ比50%,周波数100Hzにて5秒間の通電を行った。通電時間に伴う電気抵抗と加圧力(荷重)の変化を Fig.4 に示す。気孔率を40%としても先の気孔率60%や50%の成形体と電気抵抗の違いは認められなかった。通電に伴う加圧力は通電初期(1秒以内)に大きく低下しており,繊維間の接合が進行したものと考えられる。その後はほとんど加圧力に変化はなく,10kg以下の低い加圧力となっている。本装置では10kg以下の加圧力については厳密な測定ができていないため,絶対値を議論することはできないが,通電が行える程度の加圧力は維持できているものと考えられる。すなわち,繊維どうしの接合が通電初期に生じても電極から離れるような繊維の焼結は生じていないものと考えられる。

パルス通電の周波数の影響を調べるため,ボトム電流0A,ピーク電流800A,デューティ比50%で気孔率60%の成形体に対して周波数を変えた通電を5秒間行った。通電時間に伴う試料温度の変化を赤外線放射温度計により測定した結果を Fig.5 に示す。本実験の放射温度計では873K以下の測定ができないため,その温度以下の場合にはすべて873Kと表示されている。周波数が50Hzと低い場合には,加熱と冷却が比較的ゆっくりと繰り返されるため,通電時間中に試料温度が873Kを超えることはなかった。しかし,周波数が100Hz以上では加熱と冷却の周期が速いため,試料は5秒間で1000Kを超える温度まで上昇した。周波数が高い場合にはパルス波形の制御が矩形波から多少ずれてしまうが,繊維試料を加熱する必要がある場合には高い周波数を付与することが有効であるものと考えられる。なお,チタン繊維の接合状態は50Hzではやや弱く,型から取り出すとわずかに膨らんだが,100Hz

Fig.4 Load and electric resistance of porous titanium compact plotted against current-carrying time.

Fig.5 Temperature of porous titanium compact measured by radiation thermometer plotted against current-carrying time.

や200 Hzの試料ではしっかりと接合されており、型から取り出しても成形体の厚みの変化は認められなかった。チタン繊維の接合では繊維を加熱した方が強い接合状態になることがわかった。また、得られた成形体は目的の厚みより小さくなっておらず、本実験条件では高い周波数でも加熱による成形体の焼結はほとんど進行しなかったものと考えられる。通電時の加熱は先述したように、通電初期には繊維の接触部分で高温部が発生しているが、通電後期には黒鉛製パンチ部の温度が最も高くなっていった。このため、通電を停止した後もパンチからの伝熱により成形体温度は上昇するが、これによる焼結の進行も認められなかった。

ボトム電流0 A、ピーク電流800 A、デューティ比50%、周波数100 Hzのパルス電流を5秒間印加して作製した気孔率60%の成形体をFig.6に示す。パイレックス製パイプ内に密着する形でチタン繊維が成形されており、もともとまっすぐであったチタン繊維は複雑に曲がって成形体を構成していることがわかる。繊維間の接合により繊維どうしは固定されているため、繊維が外れることはなかった。ただ、5秒間という短時間の通電では、繊維1本ごとの形状(断面が矩形)はFig.1と同じであり、繊維をパイレックス製パイプに押し込んだ形で繊維が点で接合された状態であった。

3.2 パルス通電焼結を用いた2段階加熱による多孔体の作製

チタン繊維をパルス通電により多孔質成形する際には、通電初期に繊維間での接合が生じ、その後の加熱で接合部が強化されることがわかった。しかし、多孔質体の用途によっては繊維表面を滑らかにしたり、接合部を太くしてより強固にする必要が生じる。その対策としては、繊維の接合後に多孔

Fig.6 The apparatus (a) and SEM image (b) for the porous titanium compact.

質体を加熱することが好ましいものと考えられる。そこで、ボトム電流0 A、ピーク電流800 A、デューティ比50%、周波数100 Hzのパルス電流を5秒間通電した後、さらにボトム電流0 A、ピーク電流600 A、デューティ比50%、周波数100 Hzのパルス電流を10秒間印加して気孔率60%の成形体を作製した。先述したようにパルス通電の後半では黒鉛製パンチ部分が高温となり、その伝熱によって成形体が加熱される現象が見受けられる。そのため測温部である成形体の温度制御が難しくなり、繊維の焼結が急速に進むことがある。ピーク電流値を下げることで、黒鉛製パンチの温度と成形体の温度がほぼ一定になるようにして加熱を行った。通電時間に伴う電気抵抗と成形体温度の変化をFig.7に示す。ピーク電流を制御することで黒鉛パンチからの伝熱を抑えながら、成形体を必要以上に加熱することなく通電を行うことができた。また、電気抵抗は通電初期に大きな変化があるもののその後はあまり大きな変化は観察されなかった。このようにして作製した多孔質成形体のチタン繊維はFig.8(b)のように繊維表面が凸凹になっており、繊維の矩形断面もくずれていた。Fig.6の成形体ではFig.8(a)のように繊維表面の変化はほとんど認められないことから、繊維接合後の加熱によりチタン表面の細かい凹凸が一部軟化・熔融して大きな凸凹になったものと考えられる。なお、本実験では黒鉛製パンチを使用しているため酸化に伴う繊維表面の色変化は観察されなかったが、これ以上加熱するとパンチとチタン繊維は反応した。さらに、繊維表面を滑らかにするには、繊維を高温で長時間処理する必要がある。パルス条件を最適化してチタン繊維の表面改質を行わなければならない。2段階の加熱により作製したチタン繊維多孔質体は繊維の接合も強固になっているものと考えられ、大気中で加熱して青色を呈する薄い酸化被膜を形成しても、接合部における繊維の剥離は認められず、多孔質成形体の形状が維持されることが確認できた。

Fig.7 Electric resistance and temperature of the porous titanium compact with two steps heating plotted against current-carrying time.

Fig.8 SEM image of porous titanium compacts. (a) one step heating and (b) two steps heating.

4 ま と め

80 μm $\times$ 40 μm 程度の矩形断面を有するチタン繊維にパルス電流を印加することで、多孔質体に成形することを試みた。また、多孔質成形時の気孔率やパルス電流の周波数などの影響について検討した。その結果、下記の結論が得られた。

- (1) チタン繊維をボトム電流 0 A、ピーク電流 800 A、デューティ比 50 % のパルス電流により多孔質成形体を作製することができる。繊維間の接合は通電初期に生じる。
- (2) 本実験条件では、気孔率 40–60 % の多孔質成形体において大きな差異が認められない。また、周波数は成形体の加熱に影響を与え、100–200 Hz であれば同程度の加熱が行える。
- (3) 成形体における繊維の表面改質や接合強度の向上には繊維間の接合後の加熱が有効である。接合後に加熱を行う

ことで、大気中で酸化被膜が形成しても接合部が剥離しない強固な接合を実現できる。

文 献

- 1) M. Tokita: "Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology", J. Soc. Powder Technology, Jpn., 30(1993)790-804.
- 2) K. Ozaki, K. Kobayashi, T. Nishio, A. Matsumoto, and A. Sugiyama: "Sintering Phenomena on Initial Stage in Pulsed Current Sintering", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 47 (2000)293-297.
- 3) K. Kobayashi: "Functional Materials Prepared by Pulsed Current Sintering Control the Use of Pressure", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 54(2007)570-575.