研 究

ステアリン酸を添加しメカニカルミリングした純チタンの放電プラズマ焼結

大野 卓哉^{☆1}, 久保田正広^{☆2}^{☆1} 日本大学大学院生産工学研究科機械工学専攻, 〒275-8575 習志野市泉町 1-2-1.^{☆2} 日本大学生産工学部機械工学科, 〒275-8575 習志野市泉町 1-2-1.

Spark Plasma Sintering of Mechanically Milled Pure Titanium with Stearic Acid Additive

Takuya Ohno^{☆1} and Masahiro Kubota^{☆2}^{☆1} Postgraduate Student, School of Industrial Technology, Nihon University, 1-2-1 Izumi-cho, Narashino 275-8575, Japan.^{☆2} Department of Mechanical Engineering, College of Industrial Technology, Nihon University, 1-2-1 Izumi-cho, Narashino 275-8575, Japan.

Received December 9, 2009

SYNOPSIS

Pure titanium powder was mechanically milled (MMed) using a vibrational ball mill with stearic acid. The MMed powders were consolidated by spark plasma sintering (SPS). Two sintering conditions were selected in order to understand the effect of the spark plasma sintering time on mechanical properties of bulk pure titanium. The mechanical properties and microstructures of SPS materials sintered at 1073 K for 180 s with the heating rate of 1.67 K/s and at 1073 K for 1.8 ks with the heating rate of 1 K/s were compared. The SPS materials produced by two different sintering conditions exhibited almost the same hardness and similar microstructure. Near-full density was achieved for the SPS materials for 180 s under an applied pressure of 49 MPa at a temperature of 1073 K. Formation of TiC by solid-state reaction was observed for the SPS materials consolidated from 4 and 8 h MMed powders. A maximum Vickers hardness of 933 HV obtained for the SPSed material fabricated from 4 h MMed powder with 0.50 g of PCA.

KEY WORDS

pure titanium, mechanical milling, spark plasma sintering, process control agent, high strength.

1 緒 言

近年, 地球規模で環境問題が顕在化しつつあり, 添加元素に V, Mo および Nb などのレアメタルを多用しているチタン合金では, それらの使用量を削減することが求められている. レアメタルの代替として Al, Cu および Sn などの資源が豊富に存在する元素や O, N および C などの元素, すなわちユビキタス元素を有効利用することは, 環境負荷を大幅に低減するだけでなく, コスト削減や用途の拡大にも効果的であると考えられる¹⁾. 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^{2,3)}.

著者らは, これまでに強化相粒子のセラミックスや合金元素のアルミニウム, グラファイトなどを添加せずに, メカニカルミリング (Mechanical Milling; MM) 法と放電プラズマ焼結

(Spark Plasma Sintering; SPS) 法を組み合わせたプロセスによって高強度純チタンを創製する研究に取り組んできた⁴⁾. MM 処理の際, 金属粉末と容器が接合する現象が生じ, 粉末の投入量に対して回収量が極端に少なくなる. このような過度な接合を防ぐためにミリング助剤 (Process Control Agent; PCA) として, ステアリン酸 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) を添加した. ユビキタス元素から構成されているステアリン酸は, 潤滑助剤としての役割だけでなく, MM 処理中および SPS 焼結中にマトリックス粉末と C や H などの元素との固相反応を誘起させ, 強化相粒子を *in situ* 生成させる働きがあることを見出した⁴⁾.

MM 法は, 粉末に対してボール同士の衝突によるせん断混合により反応面積の増大や拡散距離の短縮を促進させる. 同時に, 機械的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, すなわち固相反応を促進させることが可能である. さらに, 粉末表面に形成している酸化被膜を微細に粉碎し, それらの粒子を対流混合により母材中に均一かつ微細に分散させることが可能である. すな

わち, MM 法によって, 種々の強化機構を同時に発現させることができ, これによって粉末の高強度化が達成されることが知られている^{5,6)}.

MM 粉末の固化成形に用いた SPS 法は, 火花放電により衝撃圧と熱の両方が瞬時に粉体に作用することで, 粉末表面の酸化被膜を破壊させ, 粒子間接触部を局部的に高温状態にさせることで, 拡散を促進させ焼結する方法である^{7,8)}. よって, ホットプレス焼結法 (HP) や熱間等方圧焼結法 (HIP) などの従来法に比べ低温, かつ短時間の焼結により, 消費電力もおおよそ 1/3 ~ 1/5 に抑えられるため省エネルギー・低コストな焼結が可能である⁷⁾. すなわち, MM 法で得られた粉末の固化成形に SPS 法を適用すれば, 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低環境負荷で焼結できる^{7,8)}. また, 焼結中に固相反応が誘起し, 強化相が *in situ* 生成することも期待できる. 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.

本研究では, 既報⁴⁾と同様の条件で作製した MM 粉末を, 省エネルギー・低コストの観点から, SPS 焼結時の昇温速度を速くし, かつ保持時間を短くして, 総焼結時間を短縮した条件で高硬度 SPS 材を作製することを目的とした. すなわち, 焼結時間が SPS 材の組織や機械的性質へおよぼす影響を明らかにした. また, MM 粉末の特性も合わせて評価した.

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 (株) レアメタリック). 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およぼす元素の 1 つである酸素が JIS 3 種相当含まれていた.

精密天秤を用いて, 純チタン粉末が 10 g 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 0.25 g および 0.50 g に秤量し, これらの粉末と直径 6 mm の工具鋼製ボール 70 個 (70 g) を直径 51 mm $\times$ 長さ 64 mm の工具鋼製容器にアルゴンガス雰囲気中で装入した. これらのステアリン酸の量は 1 チャージ当たり投入する純チタン粉末に対して, それぞれ 2.5 mass% および 5 mass% に相当する. ここで, 一般的に PCA の適量は 1 ~ 3 mass% 程度と報告⁹⁾されており, 本研究では 2.5 mass% がそれに該当する. ステアリン酸に含まれる各

元素の組成を Table 2 に示す. 0.25 g のステアリン酸中には, JIS 3 種相当の酸素, 20 倍程度の水素や炭素を含んでいる. 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 14.4 ks (4 h) および 28.8 ks (8 h) 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 7 g を直径 20 mm $\times$ 高さ 40 mm の黒鉛型に装入し, チャンバー内の真空度を 30 Pa 程度に保ち, 黒鉛パンチで圧力を加えて, 高さ約 5 mm 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 1.67 K/s, 焼結温度 1073 K, 加圧力 49 MPa, 保持時間 0.18 ks とした. したがって, 総焼結時間は, 0.78 ks (13 分) となり既報⁴⁾の総焼結時間 2.64 ks (44 分) よりは約 30 % 程度短い. 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 処理前後の粉末をカーボン導電テープ上に固定し, そ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. 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, それらの粉末の長軸の測定結果から, 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 %, フッ酸; 10 %) で腐食させ, 光学顕微鏡 (OLYMPUS BX60M) で観察した.

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. 測定は, $\text{CuK}\alpha$ 線 ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) を用いて管電流 60 mA, 管電圧 40 kV で回折速度 $1.66 \times 10^{-2} \text{ }^\circ/\text{s}$ および回折角度 2θ が $20 \sim 80^\circ$ の範囲で行った. 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ーに固定し, そして, SPS 材は表面を研磨後, 測定に供した. X 線回折ピークデータより Scherrer の式¹⁰⁾を用いて MM 粉末の α チタンの結晶子の大きさを見積もった. 計算には, TiH_2 の回折ピークと重ならない α チタンの $2\theta = 38.421^\circ$ (0002), $2\theta = 53.004^\circ$ ($10\bar{1}2$), $2\theta = 62.949^\circ$ ($11\bar{2}0$) の各半幅幅および 2θ の値を用いた.

MM 粉末の硬さは, 粉末を樹脂に埋め込み, 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 10 g, 保持時間 15 s 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

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 %

Table 2 Composition of stearic acid added as PCA for mechanical milling.

Added stearic acid (g)	Composition	
	(mass%)	(at.%)
0.25	Ti-1.90 C-0.32 H-0.28 O	Ti-9.82 C-1.64 H-1.45 O
0.50	Ti-3.80 C-0.63 H-0.56 O	Ti-17.39 C-2.90 H-2.58 O

さ試験機を用いて、荷重 1 kg、保持時間 20 s で 7 ポイント測定した。

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、相対密度の算出は、固相反応によって生成する化合物相を考慮せずに計算した。

3 実験結果および考察

3.1 MM 粉末の特性

Fig.1 に 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を SEM で観察した結果を示す。MM 処理をしていない粉末 (a) は角張っていたが、ステアリン酸を 0.25 g 添加し、MM 処理した粉末 (b) および (d) は、ボール同士の衝突によって粉砕が連続的に起こったため、既報⁴⁾と同様に粉末の角が削られ、丸みを帯びた様子が観察された。一方、ステアリン酸の添加量が 0.50 g で MM 4 h 処理した粉末 (c) は、扁平状の形態 (フレーク状) を呈していた。この結果は既報⁴⁾でも確認され、一般的なステアリン酸の添加量である 1~3 mass%⁹⁾と比較して添加量が多く、MM 処理時間が比較的短かったために、ステアリン酸が潤滑剤として働くことで加工ひずみが導入されず、粉末の粉砕よりは、むしろバインダーの役割を果たし、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 0.50 g 添加し、MM 8 h 処理した粉末 (e) では、ステアリン酸の添加量は多かったが、MM 処理の進行と共に、加工ひずみが導入され、粉末は粉砕されフレーク状から丸みを帯びた形状に変化したと考えられる。

ステアリン酸を 0.25 g および 0.50 g 添加し、MM 処理時間を変化させた時の粉末の固相反応過程をそれぞれ Fig.2 および

Fig.1 SEM micrographs of mechanically milled pure Ti powder; (a) None MM, (b) MM 4 h PCA 0.25 g, (c) MM 4 h PCA 0.50 g, (d) MM 8 h PCA 0.25 g and (e) MM 8 h PCA 0.50 g.

Fig.3 に示す。MM 処理をしていない粉末からは、 α チタン¹¹⁾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 ¹²⁾ が同定された。これは、MM 処理中に生じるボール同士の衝突により粉末に機械的エネルギーが付与されたために固相反応が誘起され生成したと考えられる。ここで、Ti-H 平衡状態図によると、水素の最大固溶限は室温で 0.15 mass% であり¹³⁾、Table 2 に示した水素量は、この値をはるかに越えているため、このことから TiH_2 の生成は可能である。一方、ステアリン酸を 0.50 g 添加し、MM 8 h 処理した粉末では、 TiH_2 に加え TiC ¹⁴⁾ が同定された。これは、ステアリン酸の添加量の増加に伴い炭素量も増えたことに加え、MM 8 h 処理したことでチタン粉末が非常に活性な状態になり、ステアリン酸中の炭素と固相反応しやすい状態になったことが要因と考えられる。室温でチタンに対する炭素の最大固溶限は 0.2 mass% であり¹³⁾、水素と同様に、Table 2 に示した炭素量が、この値をはるかに越えていることから TiC の生成も可能である。ステアリン酸を 0.50 g 添加し、MM 8 h 処理した粉末のみで TiC が生成したの

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.

は、チタン中の炭素の拡散係数が水素の拡散係数と比較して $1/10^6$ 程度¹⁵⁾と小さいので、水素よりも固相反応が起こりにくい、ステアリン酸を0.50 g添加し、MM処理を8 h行ったことで活性な状態となったことに起因していると考えられる。

MM処理した粉末の α チタンの回折ピークは、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MM 8 h処理した粉末で顕著に現れた。回折ピークのブロード化は、粉末の結晶子の微細化やひずみの導入によることが知られており¹⁰⁾、本研究ではScherrerの式¹⁰⁾を基に結晶子の大きさを評価した。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Fig.4に示す。MM処理をしていない粉末の結晶子の大きさは、40 nm程度を有したのに対し、MM 4 h処理するとステアリン酸の添加量によらず、18 nm程度と半分以下の値となった。さらに、MM処理時間を長くした8 hでは、16 nm程度とその大きさは飽和する傾向が認められた。また、他の結晶面に対しても同様な傾向が認められた。これらの結晶子の変化は、既報⁴⁾と同様の傾向を示した。

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 and amount of PCA.

Fig.5に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た結果を示す。MM処理をしていない純チタン粉末の硬さ168 HVと比較して、ステアリン酸を0.25 gおよび0.50 g添加し、MM 4 h処理した粉末では、それぞれ361 HVおよび226 HVと高い値を示した。ステアリン酸を同量添加し、MM処理を8 h行くと粉末の硬さはさらに高くなり、それぞれ465 HVおよび470 HVを示した。これらの硬さの変化は既報⁴⁾と同様の傾向を示した。ステアリン酸の添加量とMM処理時間の組み合わせによって、粉末の硬さには顕著な差が生じた。Fig.4から結晶子の大きさはこれらのパラメーターに依存しないことが明らかなため、したがって、粉末に投入されるひずみ量やFig.2やFig.3に示したように固相反応生成相やその量に大きく依存し、これらのパラメータを最適制御することで原料粉末の機械的特性を最大限に引き出せることを示唆している。

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材の光顕組織写真をFig.6に示す。MM処理をしていない粉末から作製したSPS材(a)は20 μ m程度の結晶粒径を有していたが、MM処理をした粉末から作製したSPS材(b)~(e)では、いずれも1 μ m程度の微細組織が観察された。この結果は、同様のMM処理条件で作製した粉末を、昇温速度1 K/s、焼結温度1073 K、加圧力49 MPa、保持時間1.8 ksで焼結したSPS材(44分焼結)の組織⁴⁾と類似していた。したがって、省エネルギー・低コストを考慮して設定したSPS焼結条件(13分焼結)においても、結晶粒を微細化させることができ

Fig. 6 Optical micrographs of the as-SPS materials sintered for 13 min from mechanically milled pure Ti powder; (a) None MM, (b) MM 4 h PCA 0.25 g, (c) MM 4 h PCA 0.50 g, (d) MM 8 h PCA 0.25 g and (e) MM 8 h PCA 0.50 g.

ることを示唆している。また、これらの組織写真で焦点が合っていない部分を確認できる。これは、高硬度の化合物が存在するため、バフ研磨後も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。さらに、結晶粒にコントラストが表れており、結晶粒同士に大きな方位差が生じている可能性を示唆している。

Table 3にステアリン酸の添加量およびMM処理時間を変化させた粉末から作製したSPS材の構成相を焼結時間の長短で整理した結果を示す。MM処理をしていない粉末から作製したSPS材では、 α -チタンのみが同定されたが、MM処理した粉末から13分焼結で作製したSPS材では、44分焼結SPS材と同様に α -チタンの他にTiC⁴⁾も同定された。これは、既報⁴⁾と同様に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、TiCの生成はステアリン酸に含まれる炭素と純チタンがMM処理中に均一に混合され、SPS焼結中の加熱によって、固相反応が誘起され生成したと考えられる。また、ステアリン酸を0.25 g添加し、MM 4 h処理した粉末から作製した13分焼結SPS材で $2\theta = 39.1^\circ$ および 56.5° 付近の回折ピークは ω -チタン¹⁶⁾と同定した。一方、それ以外のMM処理条件で作製した粉末から13分焼結で作製したSPS材で、 $2\theta = 38.5^\circ$ および 55.5° 付近の回折ピークは β -チタン¹⁷⁾と同定した。これらの相は、44分焼結SPS材では認められなかったことから、昇温速度の増加および保持時間の短縮は非平衡相や高温域で安定な相の生成に影響をおよぼすことが示された。さらに、13分焼結SPS材においても既報⁴⁾と同様に、ステアリン酸を添加し、MM処理を行った粉末から作製したSPS材では 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た。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処理中に粉末中に均一に分散し、SPS焼結中の加熱によってこれらが拡散し、固溶したことが考えられる。特にチタン中の酸素の最大固溶限は室温で3.5 mass%と報告されており¹³⁾、よってTable 2に示した酸素は全て固溶したと判定した。また、TiO₂が生成していないことから回折ピークの低角度側へのシフトは酸素の固溶が大きく寄与していると考えられる。一方、MM処理した粉末で同定されたTiH₂は既報⁴⁾と同様に13分焼結SPS材でも同定されなかった。これは、TiH₂の分解温度が773 K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と推察した。

Table 3 Comparison of constituent phases in as-SPS materials sintered for between 13 min and 44 min⁴⁾.

Sintering time (min)	Addition of PCA (g)	MM Time (h)	
		4	8
13	0.25	α -Ti, TiC, ω -Ti	α -Ti, TiC, β -Ti
	0.50	α -Ti, TiC, β -Ti	α -Ti, TiC, β -Ti
44	0.25	α -Ti, TiC	α -Ti, TiC
	0.50	α -Ti, TiC, C	α -Ti, TiC, TiN, C

Fig.7にステアリン酸を0.25 gまたは0.50 g添加し、MM処理した粉末から作製したSPS材の焼結時間およびMM処理時間に対する硬さおよび相対密度の変化を示す。MM処理をしていない粉末から作製した13分焼結SPS材においては、相対密度が94.2%を示したが、MM処理した粉末から作製したSPS材の相対密度は100%に近い値を示した。これは、焼結時間を短くした13分焼結においても緻密化が可能であることを示しており、省エネルギー・低コスト化を目的に設定したSPS焼結条件が効果的に働い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13分焼結SPS材の硬さは269 HVを示し、44分焼結SPS材⁴⁾とほぼ同等の値を示した。したがって、硬さの観点からも設定したSPS焼結条件が適切だったことを示唆している。また、各MM処理を施した13分焼結SPS材の硬さは、44分焼結SPS材⁴⁾と同様に純チタンJIS 3種やTi-6Al-4V合金よりも高い値を示した。

ステアリン酸を0.25 g添加し、各MM処理した粉末から作製した44分焼結SPS材⁴⁾および13分焼結SPS材の硬さを比較すると、その差はMM 4 hで8%, MM 8 hで2%であり、ほぼ同等の硬さが得られた。一方、ステアリン酸を0.50 g添加した場合、MM 4 hでは13分焼結SPS材が207 HV高い値を示した。すなわち、ステアリン酸の添加量を多くすればSPS焼結時間を短縮しても、SPS材の硬さを向上させることが可能である。しかしながら、MM 8 hでは逆に13分焼結SPS材の方が587 HV低い値を示した。これは、44分焼結SPS材では、TiCに加えTiNが生成した⁴⁾ことにより、強化相粒子の分散強化が加算的に寄与したために非常に高い硬さを示したのに対し、13分焼結SPS材ではTiNの生成が誘起されなかったことに起因していると考えられる。ステアリン酸を0.25 gまたは0.50 g添加した13分焼結SPS材では、MM 8 h処理よりMM 4 h処理した粉末から作製したSPS材の方が高い硬さを有し、それぞれ632 HVまたは933 HVを示した。

Fig.7 Vickers hardness of pure Ti SPS materials produced by different mechanical milling time and spark plasma sintering time with the addition of 0.25 g and 0.50 g PCA together with measured density of the pure Ti SPS materials.

4 結 言

高硬度純チタンを省エネルギー・低コストで製造することを目的として、純チタンにユビキタス元素で構成されているステアリン酸を潤滑剤として添加し、既報⁴⁾と同様の条件で作製したMM粉末を既報⁴⁾と比較して時間を約30%短縮したSPS焼結条件でSPS材を創製した。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) MM処理した粉末から13分焼結で相対密度が100%に近いSPS材が作製できた。
- (2) MM処理を4hおよび8h行った粉末を13分焼結で固化成形することで、結晶粒径1 μ m程度の微細な組織を得ることができた。
- (3) MM処理した粉末を短時間焼結でも固相反応によって、TiCが生成した。また、短時間焼結によって ω 相または β 相が析出した。
- (4) ステアリン酸を0.25g添加し、MM処理した粉末から作製した13分焼結SPS材では、44分焼結SPS材と比較して同等の硬さ632HVが得られた。一方、ステアリン酸を0.50g添加した場合、MM4hでは、13分焼結SPS材の方が高い硬さ933HVを示したが、MM8hでは低い値を示した。
- (5) 純チタン粉末に安価で、かつユビキタス元素で構成されているステアリン酸を添加し、MM処理を施し、得られた粉末をSPS装置によって約30%短縮した焼結時間で固化成形する加工プロセスは、既報⁴⁾と同等の特性およびTi-6Al-4V合金以上の高い硬さが得られたことから省エネルギー・低コスト化に有効である。

謝 辞

本研究の一部は、平成21年度文部科学省科学研究費補助金(基盤研究(C)課題番号:21560756)の助成を受けて遂行されました。ここに謝意を表します。本実験に御協力頂いた平成21年度卒業研究生の岩永英利君、中村正英君の両君に深く感謝の意を表す。

文 献

- 1) M. Niinomi: "Strategies for the Highly Efficient Use of Titanium toward the Ubiquitous Ages", The 61st Shiraishi anniversary lecture, The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, The Iron and Steel Institute of Japan, (2009)1-15.
- 2) Y. Itoh, T. Harikou, K. Satoh, and H. Miura: "Fabrication of Near- α Titanium Alloy by Metal Injection Molding", J. Jpn.

Soc. Powder Powder Metallurgy, 52(2005)43-49.

- 3) Y. Itoh, T. Uematsu, K. Satoh, H. Miura, and M. Niinomi: "Fabrication of High Strength $\alpha+\beta$ Type Titanium Alloy Compacts by Metal Injection Molding", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 55(2008)720-725.
- 4) T. Ohno and M. Kubota: "Fabrication of high strength pure titanium by mechanical milling and spark plasma sintering and its properties", J. Jpn. Inst. Light Metals, 59(2009)659-665.
- 5) D.G. Kim, J. Kaneko, and M. Sugamata: "Structures and Properties of Mechanically Alloyed Aluminum-Metal Oxide Powders and Their P/M Materials", J. Jpn. Inst. Metals, 57(1993)679-685.
- 6) M. Kubota: "Properties of Nano-Structured Pure Al Produced by Mechanical Grinding and Spark Plasma Sintering", J. Alloys and Compounds, 434-435(2007)294-297.
- 7) M. Tokita: "Trends in Advanced SPS Spark Plasma Sintering Systems and Technology", The Soc. of Powder Technology Japan, 30(1993)790-804.
- 8) M. Omori: "Material Formation in Electric Field and by Spark Plasma", Mater. Japan, 39(2000)54-57.
- 9) Y.F. Zhang, L. Lu, and S.M. Yap: "Prediction of the Amount of PCA for Mechanical Milling", J. Materials Processing Technology, 89-90(1999)260-265.
- 10) C. Suryanarayana and M.G. Norton: X-Ray Diffraction A Practical Approach, Plenum Press, (1998)207.
- 11) JCPDS: 44-1294, International Centre for Diffraction Data, (1999).
- 12) JCPDS: 03-0859, International Centre for Diffraction Data, (1999).
- 13) T.B. Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams, American Society For Metals First Printing, (1986)595, 1284, 1793.
- 14) JCPDS: 32-1383, International Centre for Diffraction Data, (1999).
- 15) H. Nakajima: "Diffusion in Titanium", Kinzoku Materials Science and Technology, 68(1998)837-841.
- 16) JCPDS: 71-3947, International Centre for Diffraction Data, (1999).
- 17) JCPDS: 44-1288, International Centre for Diffraction Data, (1999).
- 18) M. Kobashi, S. Tanahashi, and N. Kanetake: "Foaming Behavior of Porous Aluminum by Heating of Precursors of Al-TiH₂ Powder", J. Jpn. Inst. Light Metals, 53(2003)427-432.