研究速報

周期的一軸圧力下でのパルス通電焼結法によるチタン粉末の低温での高密度焼結

鈴木 絢子^{1,2*}, 菊池 光太郎², 中野 皓介³, 北川 裕之^{3,4,5}

¹ 島根大学大学院総合理工学研究科, 〒 690-8504 松江市西川津町 1060.

² エス・エス・アロイ(株), 〒 739-0046 東広島市鏡山 3 丁目 13-26 テクノプラザ 180 号室.

³ 島根大学総合理工学部, 〒 690-8504 松江市西川津町 1060.

⁴ 島根大学大学院自然科学研究科, 〒 690-8504 松江市西川津町 1060.

⁵ 島根大学次世代たたら協創センター (NEXTA), 〒 690-8504 松江市西川津町 1060.

Low-Temperature Densification of Titanium Powder by Pulse-Current Sintering under Cyclic Uniaxial Pressure

Ayako SUZUKI^{1,2*}, Kotaro KIKUCHI², Kosuke NAKANO³ and Hiroyuki KITAGAWA^{3,4,5}

¹ Graduate School of Science and Engineering, Shimane University, 1060 Nishikawatsu-cho, Matsue 690-8504, Japan.

² S. S. Alloy Co., Ltd., 3-13-26 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-0046, Japan.

³ Faculty of Science and Engineering, Shimane University, 1060 Nishikawatsu-cho, Matsue 690-8504, Japan.

⁴ Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University, 1060 Nishikawatsu-cho, Matsue 690-8504, Japan.

⁵ Next Generation Tataru Co-Creation Centre (NEXTA), Shimane University, 1060 Nishikawatsu-cho, Matsue 690-8504, Japan.

Received August 27, 2020; Revised September 11, 2020; Accepted September 15, 2020

ABSTRACT

Low-temperature densification of titanium powder was attempted via pulse-current sintering under cyclic uniaxial pressure. The sintering was performed under cyclic or constant uniaxial pressure of 100 MPa and 200 MPa at temperatures of 400°C and 500°C. The effect of the cyclic pressure on the densification of the titanium powder was confirmed under all sintering conditions. When the sintering was performed at 400°C under a uniaxial pressure of 100 MPa, the relative density was 92.2% for sintering under cyclic pressure and as low as 77.3% for sintering under constant pressure. The relative density reached 97.7% through sintering at 500°C under a cyclic uniaxial pressure of 200 MPa. Thus, applying the cyclic uniaxial pressure during the pulse-current sintering is effective for preparing dense sintered titanium at lower temperatures.

KEY WORDS

sintering, densification, titanium

1 緒 言

パルス通電焼結 (Pulse-Current Sintering; PCS) 法, 放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering; SPS) 法などと称される焼結法は, 粉末を焼結型に充填し一軸加圧とともにパルス大電流を印加し, 焼結型あるいは材料の自己発熱を利用して焼結する手法である¹⁻³⁾. 本手法は急速昇温が可能であり, 低温かつ短時間で緻密化が起こる点に大きな特徴がある. 通電による粉末の緻密化促進効果については, すでに多くの論文で指摘されており^{例え4-6)}, 金属材料の他, 難焼結性セラミックス⁷⁻⁸⁾やアモルファス材料⁹⁻¹⁰⁾への適用事例も数多くなされてきた. 粉末の緻密化がこれまでよりさらに低温で実現され

ば, 緻密化温度と分解温度に近い材料や, 微細結晶粒からなる材料の焼結に有効と考えられる. 焼結温度の低温化のために考慮すべき因子は, 圧力, 昇温速度, 印加電流の周波数・パターンなど数多く挙げられるが, この中でも圧力は緻密化に対して大きな効果が期待される重要な因子と考えられる.

我々は, パルス通電焼結中に粉末に対して圧力の印加と除去を繰り返し行う新規の手法を開発中である. これまでに本手法を Bi₂Te₃ 系熱電変換材料の作製に適用したところ, 結晶粒を特定方向に配向させた焼結体を得られること¹¹⁾, 結晶配向度は焼結時の保持時間に依存して大きくなることが確認された¹²⁾. 結晶配向に加え, 粉末への周期的圧力印加は, 粒子接触面積の増大, 塑性流動による物質移動の促進など様々な効果が考えられ, 一定加圧を行うパルス通電焼結法よりも低

* Corresponding author, E-mail: info@plasman.co.jp

温で緻密な焼結体の作製が可能になることが期待される。周期的压力印加による緻密化の試みは、Zhu らによる研究例がある¹³⁾。Zhu らは、 Al_2O_3 -20 wt% ZrO_2 粉末を 1600°C でホットプレス焼結する際、2 Hz で 27.5~32.5 MPa を繰り返す周期的压力を印加した結果、相対密度 99.94% の焼結体が得られることを報告した。これは 32.5 MPa の一定加圧で得られた焼結体の相対密度 99.53% よりも大きな値である。Zhu らはこの相対密度の増加を、周期的な加圧により粒界すべり、塑性変形および拡散が誘起され、大幅に物質移動が促進された結果であると結論付けている。この結果は焼結中の粉末への周期的压力印加が緻密化温度の低温化を可能にすることを強く示唆している。

本研究では、我々の研究グループが周期的一軸压力下でのパルス通電焼結法を用いて、低温でのチタンの焼結を試みる。パルス通電焼結法を用いたチタンの焼結に関しては Eriksson ら¹⁴⁾ や Zadra ら¹⁵⁾ らによる系統的な研究報告がある。Eriksson らは -325 mesh の粉末を 10~100 MPa の一定压力下で、室温~ 950°C の温度（各温度における保持時間：0 min）で焼結し、密度を調査した結果を報告している。これによれば、印加压力 50 MPa では約 950°C で、印加压力 100 MPa では 730°C 以上の温度で、相対密度が 99% 以上の緻密な焼結体が得られている。また、Zadra らの研究によれば、アトマイズ粉末 (<45 μm) あるいは水素化脱水素粉末 (<45 μm) の焼結において、一定压力 60 MPa、保持時間 5 分の条件では、焼結温度 800°C で相対密度 99% の焼結体が、焼結温度 950°C で相対密度約 100% の焼結体が得られている。また、 900°C の焼結温度において良好な組織および機械的性質が得られることを報告している。これらの報告からわかるように、一定の压力を印加する通常のパルス通電焼結法によるチタンの高密度焼結体の作製には、焼結压力 50 MPa 程度では 900°C 程度、压力を 100 MPa まで高めた場合でも 700°C 以上の温度が必要とされる。

本研究では、周期的压力下でのパルス通電焼結法を用いて、上記焼結温度よりも十分に低い 400°C および 500°C でチタンの焼結を試みた。作製した試料について、密度測定および走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行い、緻密化に対する周期的压力の効果を調べた結果を報告する。

2 実験方法

本研究では、エス・エス・アロイ株式会社製 PCS 装置 (PLASMAN-CSP-III-1012DP) を使用し焼結実験を行った。本装置はパルス通電焼結の加圧メカニズムに動的加圧機構を

Fig. 1 Typical cyclic uniaxial pressures of 0⇔100 MPa and 0⇔200 MPa during the pulse-current sintering process.

採用しており、これにより繰り返し目的荷重を印加すること、すなわち周期的压力を印加することが可能である。周期的压力印加は、一定加圧と比較してダイスとパンチに大きな力が加わるため、ダイスとパンチには WC-FeAl 超硬合金を用いた。

出発原料は、球状のチタン粉末（粒径 45 μm 以下、大阪チタニウムテクノロジー（株）製 TILOP-45）とした。粉末を直径 10 mm のダイスに充填し、周期的一軸压力下でのパルス通電焼結を行った。この時、炉内を 10 Pa 以下の真空雰囲気とし、通電により約 5 分で 400°C あるいは 500°C まで昇温した後、5 分間保持した。周期的压力は、Fig. 1 に示したような約 100 MPa と 0 Pa あるいは約 200 MPa と 0 Pa を約 4~5 秒周期で繰り返すものとし、加熱開始から終了までの間印加した。比較のため、通常のパルス通電焼結法と同様の一定加圧（100 および 200 MPa）の焼結も行った。作製した焼結体は、室温における密度を測定した。なお、密度は、相対密度 90% 以上の焼結体に対してはアルキメデス法により、90% 未満の焼結体に対しては、質量と寸法を測定することにより求めた。さらに焼結体表面を研磨後、SEM 観察し、焼結性を評価した。

3 結果と考察

Table 1 に焼結温度 400°C 、 500°C 、印加压力 100 MPa、200 MPa で一定および周期的压力下で焼結したチタン試料の相対密度を示す。なお、チタンの理論密度は 4.506 g/cm^3 とした。さらに、作製した試料の SEM 像を Fig. 2 に示す。すべての圧

Table 1 Relative density (%) of sintered titanium. Sintering was performed at 400°C and 500°C under a cyclic or constant uniaxial pressure.

Temperature	Constant pressure		Cyclic pressure	
	100 MPa	200 MPa	100 MPa	200 MPa
400°C	77.3	91.2	92.2	95.7
500°C	83.3	95.2	94.7	97.7

Fig. 2 SEM images of sintered titanium. Sintering was performed at 400°C and 500°C under a cyclic or constant uniaxial pressure.

力条件において焼結体の相対密度は、焼結温度とともに増加した。一定加圧で作製された焼結体の相対密度は、100 MPaの場合、焼結温度400°Cで77.3%、焼結温度500°Cで83.3%と低密度であった。この時、焼結温度400°Cの試料は、ほとんどが原料粉末の形状を保持しており、焼結が進行していないことがわかる。焼結温度500°Cでは、全体的にネックの形成が確認されるものの気孔が多数認められる。200 MPaの一定加圧の場合、相対密度は焼結温度400°Cで91.2%、焼結温度500°Cで95.2%と、100 MPaの場合と比較して増加した。この場合は、焼結温度400°Cおよび500°Cともに気孔が多数確認できるものの、焼結温度500°Cで作製した試料の気孔数は焼結温度400°Cの気孔数より少ない。これらのことより、一定加圧のパルス通電焼結においては、400°Cおよび500°Cの焼結温度で90%以上の相対密度を得るためには200 MPaの高い圧力が必要であると言える。

一方、周期的圧力印加により作製された焼結体の相対密度は100 MPaの時、焼結温度400°Cで92.2%、焼結温度500°Cでは94.7%と、一定加圧の焼結体と比較して高い値が得られた。さらに、200 MPaの周期的圧力印加の場合、相対密度は、焼結温度400°Cで95.7%、焼結温度500°Cで97.7%に達した。特に、圧力を200 MPaとした試料においては、表面の気孔は、焼結温度によらずほとんど確認されない。これらの結果より、周期的圧力印加により緻密化が著しく促進されることがわかる。特に焼結温度400°Cにおいては、周期的圧力印加の密度への効果はより顕著であると言える。

これらの結果をパルス通電焼結により作製されたチタン焼結体の文献値と比較を行った。Fig. 3に印加圧力100, 200 MPaの周期的圧力と一定圧力で作製した焼結体の相対密度と焼結温度の関係を示す。図中、Erikssonらによる圧力50, 100 MPaで焼結した試料の相対密度¹⁴⁾およびZadraらによる圧力60 MPaでアトマイズ粉末を焼結した試料の相対密度¹⁵⁾を同時に示す。いずれの結果も、焼結温度の増加とともに相対密度が増加し、800°C付近およびそれ以上の焼結温度で100%に漸近する。本研究において100 MPaの一定加圧で作製した試料の相対密度はErikssonらの結果とよく一致しており、緻密化は型材質や焼結装置に依存しないと考えられ

Fig. 3 Sintering temperature dependence of relative density for titanium. Literature data are also shown for comparison.

る。一方、周期的圧力を印加した試料の相対密度は、同温度で作製したErikssonらの試料よりも大きいことが確認できる。すなわち、100 MPaの周期的圧力を印加した場合、相対密度90%程度の焼結体は焼結温度400°Cで達成されるが、Erikssonらの一定加圧焼結では、相対密度90%を得るためには、焼結圧力50 MPaの場合620°C程度、100 MPaの場合550°C程度が必要である。さらに周期的圧力を200 MPaまで高めると、相対密度95%程度の焼結体は、400~500°Cで達成される。この温度はErikssonらおよびZadraらの報告より100~300°C程度低い。このように、周期的圧力を印加することで、焼結温度を低減させることがわかる。

以上のことから、パルス通電焼結中に周期的圧力を印加することにより、一定加圧の焼結温度と比較して低い温度で緻密化された焼結体を得られることを確認した。周期的な加圧

が粉末の物質移動を促進した結果、低温での焼結進行が可能になったと考えられる。今後、詳細な焼結メカニズムを検討するために、焼結温度に関する系統的な調査を行う予定である。また、金属間化合物、セラミックス材料など、他の材料で同様の効果が得られるかについての検証が必要である。

4 結 言

本研究では、パルス通電焼結中にチタン粉末に対して周期的に圧力を印加することにより、低温での高密度焼結体の作製を試みた。その結果、周期的圧力印加により既報の焼結温度よりも100~300°C低い400°Cと500°Cで相対密度95%以上の焼結体が得られた。すなわち、周期的圧力印加により一定加圧と比較して高密度焼結体が低温で作製できることが分かった。

文 献

- 1) M. Tokita: Bull. Ceram. Soc. Jpn., **49** (2014) 91-96.
- 2) R. Orrú, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, G. Cao: Mater. Sci. Eng. R, **63** (2009) 127-287.
- 3) Z. A. Munir, D. V. Quach, M. Ohyanagi: J. Am. Ceram. Soc., **94** (2011) 1-19.
- 4) M. Ito, K. Kawahara: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall., **62** (2015) 221-227.
- 5) T. Nagae, M. Yokota, M. Nose, S. Tomida, T. Kamiya, S. Saji: J. Jpn. Inst. Metals, **65** (2001) 726-733.
- 6) K. Nishimoto, K. Saida, R. Tsuzuki: J. Jpn. Inst. Metals, **65** (2001) 747-755.
- 7) Y. Li, H. Katsui, T. Goto: Ceram. Int., **43** (2017) 16965-16971.
- 8) T. Yamamoto, H. Kitaura, Y. Kodera, T. Ishii, M. Ohyanagi, Z. A. Munir: J. Am. Ceram. Soc., **87** (2004) 1436-1441.
- 9) S. Mula, K. Mondal, S. Ghosh, S. K. Pabi: Mater. Sci. Eng. A, **527** (2010) 3757-3763.
- 10) X. Li, G. Lu, Z. Zhang, D. Ju, A. Makino: J. Alloys Compd., **647** (2015) 917-920.
- 11) H. Kitagawa, K. Takimura, S. Ido, S. Morito, K. Kikuchi: J. Alloys Compd., **692** (2017) 388-394.
- 12) A. Suzuki, H. Kitagawa, S. Ido, A. H. Pham, S. Morito, T. Etoh, K. Kikuchi: J. Alloys Compd., **742** (2018) 240-247.
- 13) T. Zhu, Z. Xie, Y. Han, S. Li, Y. Li, D. An, X. Luo: J. Am. Ceram. Soc., **101** (2018) 1397-1401.
- 14) M. Eriksson, Z. Shen, M. Nygren: Powder Metall., **48** (2005) 231-236.
- 15) M. Zadra, F. Casari, L. Girardini, A. Molinari: Powder Metall., **51** (2008) 59-65.