高強度純チタンの機械的性質に及ぼすメカニカルミリング雰囲気の影響

日大生産工

1. 緒言

チタンは資源が豊富に存在しているにも関わらず, 製錬コストが高く、さらに加工コストも高い為に需 要が限られている.これを解決する為に、チタンの 新規還元プロセスの確立,加工コストの低減ならび に低コスト元素を用いた合金設計および組織制御の 確立が望まれている¹⁾. 最近では, 不純物元素とされ てきた元素 (O, N, H, C, Fe, Si) や低コスト元素 である Al, Cu, Sn などのユビキタス元素を有効利 用し、チタン合金に多量に含有されている Ta, Nb, V といった高コストなレアメタルと有効代替するこ とで,コストパフォーマンスの高い材料を創製する ことが期待されている.

メカニカルミリング (Mechanical Milling; MM) 法は, 硬質のボールと材料となる粉末を Ar ガスとい った不活性ガス中で容器に封入する.そして、この 容器を振動させることにより粉末を微細に粉砕させ, さらに粉末に巨大なひずみを導入することが可能な プロセスである.従って、この方法を適用すれば、 粉末に対して高い付加価値を付与することができる. また、作製した粉末を放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering; SPS) 装置を用いて固化成形する ことで、低温、短時間での焼結が可能である.その 為, MM 法により微細に粉砕された粉末の粒成長を 最小限に抑えることができ, MM 法の利点を損なう ことなく高付加価値を有するバルク材の創製が可能 となるプロセスである.

純チタン粉末に, 焼付き防止の為ミリング助剤 (Process Control Agent; PCA) としてステアリン酸 (CH₃(CH₂)₁₆COOH) を添加し MM 法と SPS 法を適 用し作製したバルク材では TiC などの化合物が生成 し、それによって高硬度チタンが創製されている²⁾. 本研究では、ユビキタス元素に着目し、ユビキタ ス元素で構成されているステアリン酸に含まれる C,

(学部)	○岩永	英利	日大生産工	(院)	大野	卓哉
			日大生産工		久保田	正広

Table 1 Composition, melting point and density of pure Ti powder.

M (1	Analyzed Composition	M.T.	Density
Material	[mass%]	[K]	[g/cm ³]
	O : 0.31% N : 0.012%		
Pure Ti	H : 0.016% Fe : 0.028%	1941	4.54
	C: 0.009%		

Table 2 Composition of the pure Ti by JIS.
 (composition [mass%])

Element	JIS 1 Grade	JIS 2 Grade	JIS 3 Grade
Fe	< 0.15	< 0.2	< 0.25
0	< 0.18	< 0.25	< 0.35
N	< 0.03	< 0.03	< 0.05
Н	< 0.015	< 0.015	< 0.015
С	< 0.1	< 0.1	< 0.1
Ti	bal.	bal.	bal.

Table 3 Test materials and designation.

Mechanical	Addition of	Mechanical	
milling time	steric acid	milling	Designation
[h]	[g]	atmosphere	
	0.25	Ar	MM4h 0.25g Ar
4		Air	MM4h 0.25g Air
4	0.50	Ar	MM4h 0.50g Ar
		Air	MM4h 0.50g Air
	0.25	Ar	MM8h 0.25g Ar
0	0.25	Air	MM8h 0.25g Air
0	0.50	Ar	MM8h 0.50g Ar
		Air	MM8h 0.50g Air

H, O といった元素による固溶強化や, MM 処理に 使用する容器内を大気雰囲気で処理することで、大 気中に存在するO,Nといった不純物元素を利用し, さらなる固溶強化や分散強化などの強化機構により, 強化された純チタンの創製を目的とした.また、同 様に容器内を Ar 雰囲気とした材料を作製して, 大気 中の結果と検討する.

2. 実験方法

2.1供試材の作製

本研究に用いた純チタン粉末の化学組成の分析結 果を Table 1 に示す. 分析結果より本研究で用いた 粉末は Table 2 より JIS 3 種相当である³⁾. 精密天秤

Effect of the Mechanical Milling Atmosphere on Mechanical Properties of Hign Strength Pure Titanium Hidetoshi IWANAGA, Takuya OHNO and Masahiro KUBOTA

を用いて純 Ti 粉末が 10gになるように秤量した. さ らにミリング助剤として添加するステアリン酸を 0.25gおよび 0.50gに秤量し,それらの粉末と工具 鋼製ボール 70個 (70g)を工具鋼製容器内にArガス 雰囲気または大気雰囲気として,Table 3に示す配合 で装入した. MM 処理は SPEX 8000 振動型ボールミ ルを用い, MM 処理時間は4 hと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で固化 成形した. MM 粉末 7 g を黒鉛型に装入し, チャン バー内の真空度を 40 Pa 程度に保ち, 黒鉛パンチで 圧力を加えた. 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 3 min とし た.

2.2 材料特性の評価

走 査 型 電 子 顕 微 鏡 (Scaning Electron Microscope; SEM) による粉末の観察は,カーボン 導電テープ上に粉末を固定し,加速電圧 10kV で観察 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,その粉末の長軸の長さから上 位 2 個,下位 2 個を除した計 26 個のデータから求め た.

MM 粉末の構成相は、イソアミルとコロジオンを 用いて試料ホルダーに固定し X 線回折装置により測 定した. SPS 材は加圧面に対して測定した. 測定は、 管電流 60 mA,管電圧 40kV で CuK α 線を用いて回 折速度 1.66×10⁻² deg/s および回折角度 2 θ が 20~ 80°の範囲で測定を行った.

硬さ測定は、樹脂に MM 粉末を埋め込み、エメリ ー紙およびバフ研磨して、マイクロビッカース硬さ 試験機で、荷重 10g、保持時間 15 s で、15 ポイント 測定した. SPS 材は加圧面をエメリー紙で研磨後、 ビッカース硬さ試験機を用いて、荷重 1kg、保持時 間 20 s で、7 ポイント測定し、それぞれ最大値、最 小値を除き平均値を求めた.

密度測定は, SPS 材の乾燥ならびに水中での質量 を精密天秤で測定し, アルキメデス法によって密度 を求めた. その密度と純チタンの理論密度の比から 相対密度を算出した.

3. 実験結果及び考察



Fig. 1 SEM micrographs of mechanically milled pure Ti powder with addition of 0.25g PCA; (a) MM0h; (b) MM4h and (c) MM8h Ar atmosphere; (d) MM4h and (e) MM8h air atomosphere.





3.1 MM 粉末の特性

Fig. 1 (a) に MM 処理前の純 Ti 粉末の SEM 写真を 示し, (b), (c) には MM 4 h, MM 8 h 処理を Ar 雰 囲気で, (d), (e) に MM 4 h, MM 8 h 処理を大気 雰囲気で行った SEM 写真を示す.本研究で用いたチ タン粉末は角張っており,水素化・脱水素(HDH)法 で製造した純チタン粉末特有の形状である. MM 4 h 処理した (b) ではこの角が削られ,丸みを帯び,粒 子径が小さくなっている. MM 8 h 処理した粉末 (c) と MM 4 h 処理した粉末 (b) を比較すると, MM 処 理時間の増加に伴い,粒子径が小さくなっているこ とが確認できる. 各 MM 処理時間で Ar 雰囲気 (b), (c) と大気雰囲気 (d), (e) を比較すると、平均粒子
 径が大気雰囲気の方が 10µm 程度小さくなった.

Fig. 2 にステアリン酸の添加量を 0.50 g, MM 処 理時間を 8 h 一定とし, MM 処理中の雰囲気を変化 させた時の MM 粉末の構成相の変化を示す. どちら の雰囲気でも炭化チタン(TiC)と水素化チタン(TiH₂) が同時に生成し, MM 処理中の容器内雰囲気の違い による構成相の変化は認められなかった.

Fig. 3 にステアリン酸の添加量を 0.50g, 大気雰囲 気中における MM 処理時間を変化させた時の MM 粉 末の構成相の変化を示す. MM 処理時間を変化させ ると, 生成される化合物も変化し, MM 4 h では TiH₂ のみ, MM 8 h で TiH₂に加え, TiC が生成した. こ れらの条件で TiC と TiH₂が生成された理由としては, MM 処理の際に添加したステアリン酸に含まれる炭 素や水素が MM 処理によって, 固相反応したためだ と考えられる. そして, MM 処理時間の増加に伴い, α-Ti の回折ピークが低角度側へ大きくシフトして いる為, MM 8 h の方が多くのユビキタス元素を固溶 していると推測される.

Fig. 4 にステアリン酸の添加量, MM 処理時間お よび MM 雰囲気の違いによる粉末の硬さの変化を示 す. MM 処理前の粉末の硬さは 168 HV を示し, MM 処理時間が長くなるに伴い硬さも増加し, MM 8 h 0.50 g Air が最も硬く 523 HV となった. MM 8 h処 理した粉末ではステアリン酸 0.25 g, 0.50 g 共に大 気雰囲気中のほうが 50 HV 程度高い硬さを示した. MM 処理時間 4 h では, ステアリン酸の添加量の増 加に伴い硬さが低下した. これは, ステアリン酸を 多く添加したことにより, 潤滑材としての効果が現 れた為, 加工ひずみが導入されず, 凝着が起こり, 結晶粒が微細化されなかったことに起因していると 考えられる.

3.2 SPS 材の特性

Fig. 5 にステアリン酸の添加量を 0.50 g, MM 処 理時間を 8 h 一定とし, MM 雰囲気を変化させた時 の SPS 材の構成相の変化を示す. どちらの雰囲気で もMM粉末と同様に TiC が生成されていたが, TiH₂ の回折ピークは同定されなかった. これは, TiH₂の 分解温度が 673K 付近 ⁴⁾であるため, SPS 装置によ Mechanically milled pure Ti powder with the addition of 0.50g PCA and air atmosphere.



Fig. 3 X-ray diffraction patterns of pure Ti powder by different mechanical milling time with the addition of 0.50g PCA and air atmosphere.



Fig. 4 Vickers microhardness of pure Ti powder on a function of mechanical milling time and mechanical milling atmosphere.



Fig.5 X-ray diffraction patterns of pure Ti MM 8 h SPS material by different mechanical milling atmosphere with addition of 0.50g PCA.

る加熱中に固相分解した為だと考えられる.しかし, TiC は固化成形後も存在していた.また,2 θ =33°,

35°, 50°, 65°付近に同定できない回折ピークも 確認された. Fig. 6 にステアリン酸の添加量を 0.50g 一定とし,空気雰囲気中で MM 処理時間を変化させ た時の SPS 材の構成相の変化を示す. MM 処理後 α -Ti のピークが低角度側へシフトしている. これは, ステアリン酸に含まれる炭素,水素,酸素が MM 処 理により均一に分散し, SPS 焼結中の加熱過程で拡 散し,母材中に固溶したためだと考えられる.

Fig. 7 にステアリン酸の添加量, MM 処理時間お よび MM 雰囲気の異なる粉末から作製した SPS 材の 硬さと相対密度の変化を示す. MM 4 h 0.50g Air に おいて硬さが最も高い 933 HV が得られた. 大気雰 囲気中で MM 4 h から MM 8 h になると硬さは,

これは, Fig. 6 に示したように MM 8 h で, 同定で きない物質が生成されていることから, この物質が 硬さの減少に何らかの影響を及ぼしていると考えら れる.

PCA0.25gで55HV, PCA0.50gで170HV減少した.

4. 結言

ユビキタス元素で構成されているステアリン酸に 加え,無限に存在する大気を利用し,MM 処理を施 した結果,固相反応が促進し,Ar 雰囲気中よりも多 くの元素が固溶した.また,Ar 雰囲気中よりも粉末 が微細化された.

大気雰囲気中で MM 処理を行うことで, MM 法に よって作製された高付加価値の純チタン粉末の特性 を損なうことなく SPS 法で固化成形することができ た.

従って MM 法と SPS 法を組み合わせたプロセスに より,高付加価値型純チタンを創製することができ た.

追記

本研究は,久保田研究室4年生,中村正英君と共 同で実験を行った研究成果である.

謝辞

本研究は平成 21 年度,科学研究費補助金(基盤研 究(C)課題番号: 21560756)の助成を受けて行わ れました. Mechanically milled pure Ti SPS material with the addition of 0.50g PCA and air atmosphere.



Fig. 6 X-ray diffraction patterns of pure Ti SPS materials produced by different mechanical milling time with the addition of 0.50g PCA and air atmosphere.



Fig. 7 Vickers hardness of pure Ti SPS material on a function of mechanical milling time and mechanical milling atmosphere.

参考文献

- 新家光雄他、ユビキタス時代に向けたチタンの 元素戦略と新しい用途展開、社会法人日本鉄鋼 協会、2009、3.
- 2) 大野卓哉,宮本洋一,久保田正広,メカニカル アロイング法と放電プラズマ焼結法で作製した 純チタンの特性,軽金属学会第116回春季大会 講演概要,2009,237-238.
- 講座・現代の金属学 材料編編集委員会:講座 現代の金属学 材料編5 非鉄材料,(社)日本金 属学会,1987,132.
- 小橋眞,棚橋伸也,金武直幸,Al-TiH₂混合粉末 プリカーサの加熱によるポーラスアルミニウム の発泡過程,軽金属,53,10,2003,427-432.