

# 押出焼結を利用した同心円状傾斜機能材料の細径化

日本大学理工学部 航空宇宙工学科

教授 出井 裕

(平成 28 年度 一般研究開発助成 AF-2016012)

キーワード：傾斜機能材料，放電プラズマ押出焼結，細径化

## 1. 研究の背景と目的

機器の軽量化には軽金属である Al や Ti を部品に採用することが有効であるが、Al と Ti は摩擦時に焼き付きを生じやすく、耐摩耗性に劣るため、これらの適用の障害となっている。現状では、部品の締結要素であるファスナには、耐摩耗性に優れた鉄鋼材料が主に使われている。Al や Ti の耐摩耗性を改善出来れば、鉄鋼材料を Al や Ti に置き換えて、機器の軽量化が促進できる。

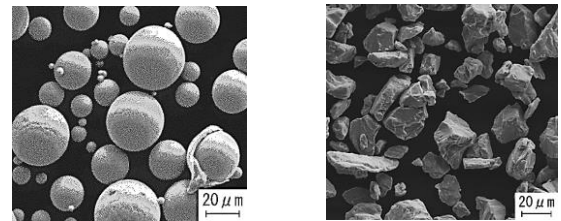
Al および Ti は鉄鋼材料のような熱処理による焼入硬化現象が認められず、mm オーダーでの表面硬化層の生成が難しい。Al および Ti は熱処理による硬化が困難であるため、耐摩耗性を改善する方法には「表面処理」と「複合材化」が有効である。「表面処理」には、めっき・溶射・CVD・イオンプレーティングなどがある。これらの手法には、①硬化層の剥離、②高面圧下での低耐摩耗性、③加熱による強度低下・寸法変化、④高コストなどの問題がある。Ti および Al に硬質なセラミックス粒子を添加する「複合材化」では、①から④の問題が発生しにくく、低コストで耐摩耗性の改善が可能となる。筆者は TiB または TiC のセラミックスを純 Ti に添加し、放電プラズマ焼結 (SPS) で作製した Ti 基複合材の力学的特性および耐摩耗性を評価した<sup>1,2)</sup>。この研究から、純 Ti に対して TiB 強化 (15vol.% 添加) では強度特性、TiC 強化 (25vol.% 添加) では耐摩耗性が改善することを明らかにした。しかし、純 Ti に 25 vol.% 以上のセラミックスを添加すると、複合材の強度と延性・靱性が低下する問題が生じる。Al および Ti のファスナへの適用を目指して、これらの課題を克服するには、高強度・高延性・高耐摩耗性を有する材料で構成される同心円状傾斜機能材料が有望である。これまで同心円状傾斜機能材料が作製された例はほとんど報告されていない。

そこで、本研究では、高強度・高延性・高耐摩耗性を両立した材料となるように材料設計し、複数の層から構成された同心円状傾斜機能材料を放電プラズマ押出焼結による作製し、この傾斜機能材料の細径化を試みた。材料には、純 Al に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加した Al 基複合材、純 Ti に  $\text{TiB}_2$  および TiC を添加した Ti 基複合材を選択した。Al 系および Ti 系同心円状傾斜機能材料を押出焼結により作製し、その焼結性、マイクロ組織、強化材の分散状況、押出前後の層厚変化などを検討した。

## 2. 実験方法

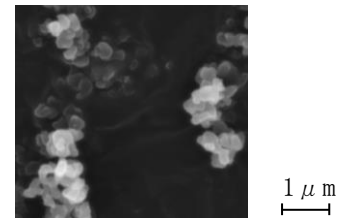
### 2.1 供試材料

本研究で使用したマトリックス粉末は、純 Al が市販のガスアトマイズ (GA) 粉末 (ヒカリ素材工業㈱製) で、また純 Ti が市販の水素化脱水素 (HDH) 粉末 (トーヨーテック㈱製) である。いずれの粉末とも粒径は  $<45\mu\text{m}$  である。純 Al 用強化材には粒径  $<0.3\mu\text{m}$  の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末 (高純度化学研究所㈱製) を、また純 Ti 用強化材には粒径  $1\sim 2\mu\text{m}$  の TiC 粉末と粒径  $<1.86\mu\text{m}$  の  $\text{TiB}_2$  粉末を使用した。本研究で使用したマトリックス粉末 (Ti および Al) と強化材粉末の SEM 像をそれぞれ図 1 と図 2 示す。

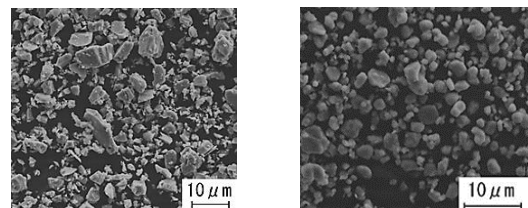


(a) 純 Al (b) 純 Ti

図 1. マトリックス粉末の SEM 像



(a)  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



(b) TiC (c)  $\text{TiB}_2$

図 2. 強化材粉末の SEM 像

### 2.2 同心円状傾斜機能材料の作製

まずマトリックスと強化材は遊星ボールミル (フリッチェ・ジャパン㈱, P-6) により、200rpm の回転数で 10 分間混合した。図 3 に示すように、高強度グラファイト製焼結型の内部に外径の異なる複数の薄肉パイプを設置し、各隙間に粉末を充填し、同心円状傾斜機能材料にした。次に充填した粉末に 20MPa の圧力を負荷した後、放電プラズマ

焼結機（住友石炭鉱業株，SPS-3.20MK-IV）により押出焼結を行った。押出焼結条件は，加熱速度 20°C/min，加圧力 50MPa，純 Al と純 Ti の焼結温度はそれぞれ 600°C，900°C，冷却方法は炉冷とした。図 4 に押出焼結の概念図を示し，図 4(c)に示すテーパ部のテーパは 1：1.4 とした。

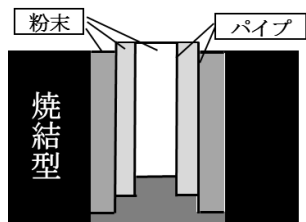


図 3 粉末の充填方法

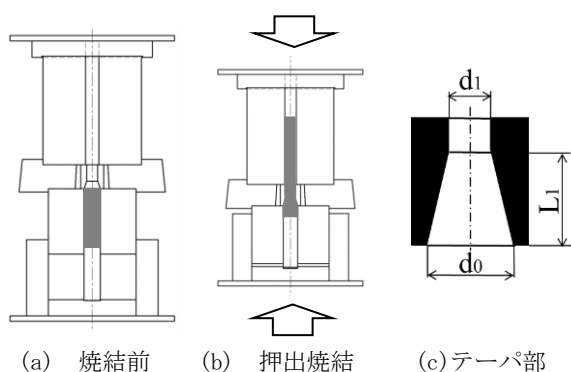


図 4 押出焼結の概念図

### 2.3 ミクロ組織観察および各種試験方法

押出焼結体の焼結性はアルキメデス法により測定した焼結体の相対密度およびマイクロビッカース硬度(HV)で評価した。また，焼結体のミクロ組織および強化材の分散状況は，走査型電子顕微鏡(島津製作所株，SSX-550)を用いて調べた。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al)-Al 系同心円状傾斜機能材料

まず単一組成の押出焼結体の焼結性を検討した。組成は純 Al，強化材の体積含有率(以下，Vf と表わす)が 5vol.% および 10vol.% の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した純 Al である。図 5 に Vf に対する各材料の相対密度とマイクロビッカース硬度の変化を示す。図中の棒グラフは上下方向軸荷重による焼結と押出焼結における相対密度を示している。また折れ線グラフは軸荷重の焼結体(△)および押出焼結体における中心部(○)と外周部(□)のマイクロビッカース硬度を示している。いずれの焼結法とも Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の増加とともに，焼結体の相対密度が減少した。また Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した焼結体では，軸荷重の方が高い相対密度に焼結体が得られた。図 6 に 5vol.% を添加した純 Al 押出焼結体のミクロ組織を示す。ミクロ組織から分かるように，純 Al 粉末は押出方向に塑性変形し，純 Al 粉末間に多数のボイドが認められ，ボイドにより相対密度が減少しているものと思われる。また

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加量の増加とともに，いずれのマイクロビッカース硬度とも増加した。純 Al の焼結体では，押出時の塑性変形による加工硬化で，押出焼結の方が高い硬度を示した。10vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では，より多くのボイドの発生が影響し，押出焼結体が低い硬度を示したものと思われる。

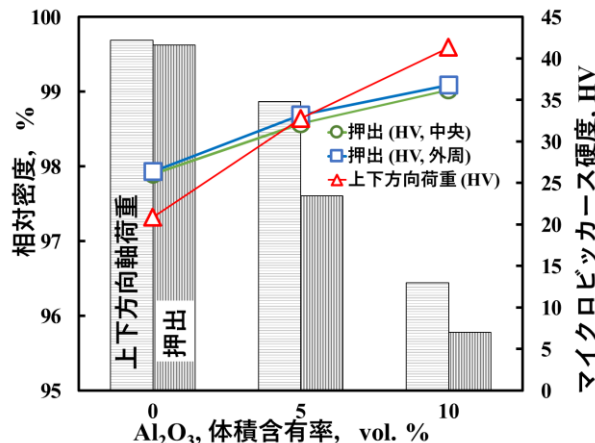


図 5 各焼結法における純 Al および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al 焼結体の相対密度とマイクロビッカース硬度

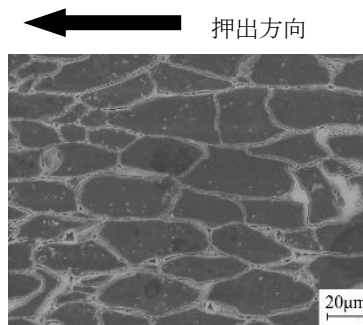


図 6 5vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した純 Al のミクロ組織

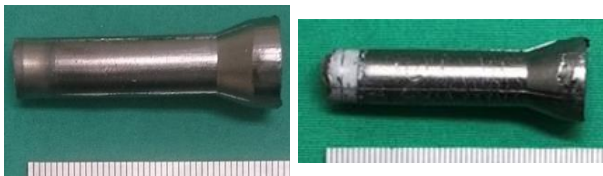
次に中心から外周に向けて純 Al，5vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および 10vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 3 層からなる (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al)-Al 系同心円状傾斜機能材料を押出焼結で作製した。純 Al 部の直径を 10mm，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含む層厚を 2.5mm とした。図 7 に同心円状傾斜機能材料の断面を示す。図 7 から分かるように，押出焼結により，直径 10mm，長さ 45mm の同心円状傾斜機能材料が作製できた。また軸方向に対して，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含む層厚がほぼ一定となった。



図 7 3層で構成された Al 系傾斜機能材料の断面(中心:純 Al, 中間層:5vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 外周:10vol.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

### 3.2 (TiC/Ti)-Ti 系同心円状傾斜機能材料

まず純TiにTiCを添加した単一組成の焼結体について、前述のAl系傾斜機能材料と同様に「上下方向軸荷重」と「押出焼結」における焼結性を検討する。図8は15および25vol.%TiCの押出焼結体の外観で、長さ30mmの焼結体を得られた。図9にTiC体積含有率に対する焼結体の相対密度とマイクロビッカース硬度を示す。各焼結体の相対密度は、5vol.%を超えると徐々に減少したが、97.5%以上の相対密度となり、ほぼ緻密化することが明らかとなった。またVfが10vol.%以上で、上下方向軸荷重による焼結では押出焼結より高い相対密度の焼結体を得られた。焼結温度900°CではTiCが未焼結となり、TiCの添加量が増加すると純Ti粉末間にTiCが凝集し、その凝集部で空隙を生成することで、相対密度低下の原因となっている。これは、軸荷重の方が押出より粉末に加わる圧力が大きくなるため、緻密化が進行するものと思われる。図10に5vol.%TiC/Ti複合材にマイクロ組織を示す。上下方向荷重の場合、TiCはTi粉末間に連続した状態で分布している。一方、押出焼結の場合、TiCは粒子状の分散している。これは押出焼結時に塑性流動によりTi粉末が移動するため、TiC粒子も移動することで微細化する。TiC体積含有率の増加とともに、いずれのマイクロビッカース硬度は増加する傾向を示し、焼結法による硬度の有意差は認められなかった。



(a) 15vol.%TiC (b) 25vol.%TiC

図8 TiC/Ti 複合材の押出焼結体

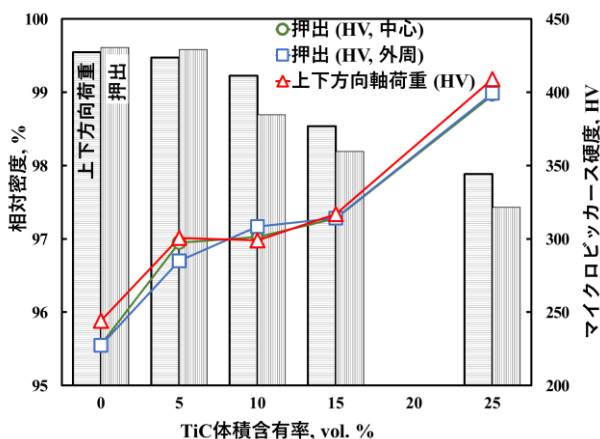
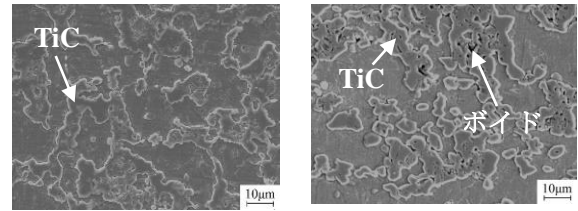


図9 各焼結法における純TiおよびTiB/Ti焼結体の相対密度とマイクロビッカース硬度



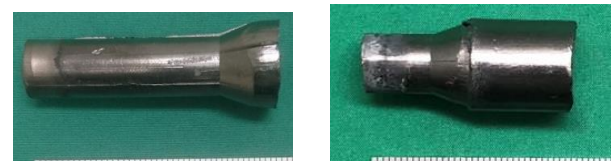
(a) 上下方向軸荷重 (b) 押出焼結

図10 各焼結法における25TiC/Ti焼結体のマイクロ組織

### 3.3 (TiB/Ti)-Ti 系同心円状傾斜機能材料

次にTiB/Tiの単一組成の焼結体における加圧法の違いによる焼結性を検討した。図11は15および25vol.%TiB/Ti複合材の押出焼結体の外観である。15vol.%では長さ30mmほどの焼結体を得られたが、25vol.%では10mmほどしか押出すことが出来なかった。図12はTiC体積含有率に対する焼結体の相対密度とマイクロビッカース硬度を示す。TiB体積含有率の増加に伴う焼結体の相対密度の減少は認められず、99.5%前後のほぼ一定値を示し、高TiB体積含有率でも高い相対密度を維持した。また加圧法による相対密度では、押出焼結の方が高くなる傾向を示した。また、TiB体積含有率の増加とともに、いずれのマイクロビッカース硬度とも増加した。TiB/Ti複合材は他の複合材に比べて高い相対密度を示した。

図13に15vol.%TiB/Ti複合材のマイクロ組織を示す。強化



(a) 15vol.%TiB (b) 25vol.%TiB

図11 TiB/Ti 複合材の押出焼結体

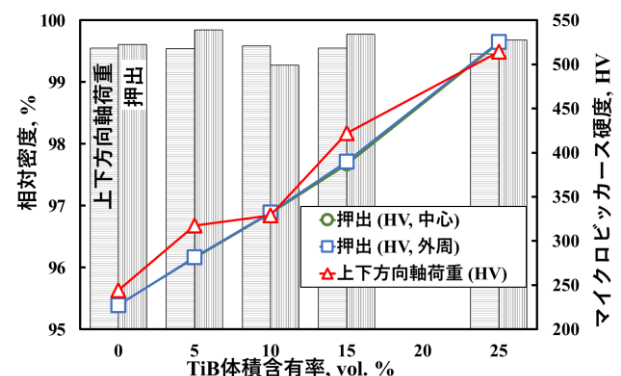
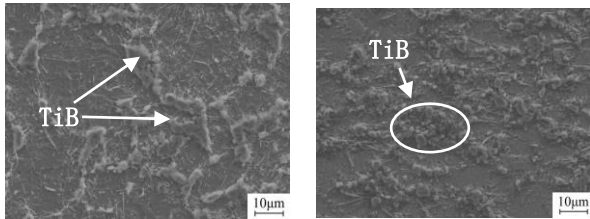


図12 各焼結法における純TiおよびTiB/Ti焼結体の相対密度とマイクロビッカース硬度

材として添加したTiB<sub>2</sub>はTiと反応してTiBを生成することが知られている<sup>1)</sup>。上下方向軸荷重による焼結体では、円形のTi粉末の周囲にTiB凝集体(TiBクラスタ)、Ti粉末内に無数のTiBウィスカを形成している。一方、押出焼結体ではTiBクラスタは微細化して分散し、Ti粉

末も押出方向に伸びた形状に変形している。前述の TiC/Ti 複合材と同様に、押出焼結では Ti 粉末の塑性流動により、粉末が塑性変形したものと推測できる。また、図 11(b)に示したように、25vol.%TiB では押出量が減少した。これは焼結中に硬質の TiB が生成することで、複合材の塑性変形能が低下することに起因している。



(1) 上下方向荷重 (2) 押出焼結

図 13 各焼結法における 15TiB/Ti 焼結体のマイクロ組織

図 14 は各強化材体積含有率の単相における複合材の押出長さをまとめたものである。25vol.%以下の TiC/Ti 複合材と 15vol.%以下の TiB/Ti 複合材では、押出時間が 10 分以内で 30mm 程度の押出長さの焼結体が得られたが、25vol.%TiB/Ti 複合材では、押出時間 60 分でも押出長さ 10 数 mm の焼結体しか得られなかった。

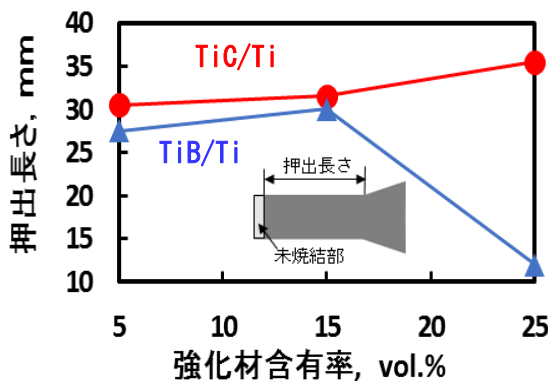
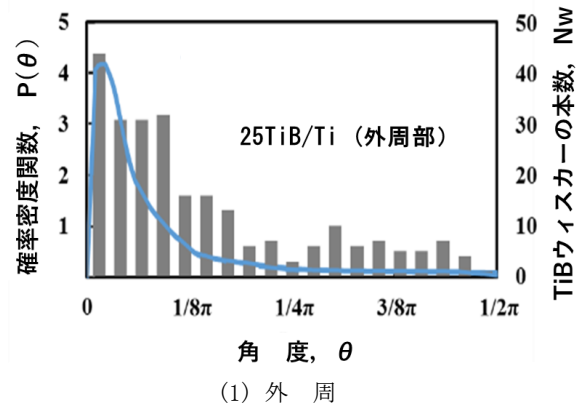


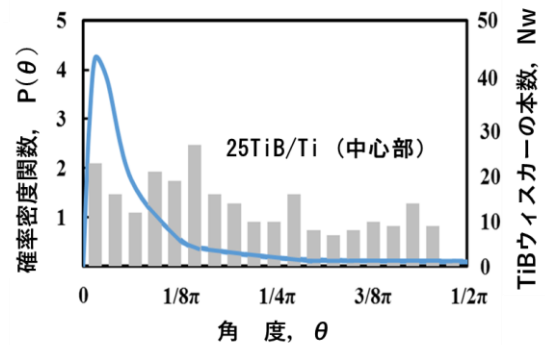
図 14 各複合材の押出長さに及ぼす強化材の体積含有率の影響

Ma らは押出焼結における TiB ウィスカの繊維配向の確率密度関数を提案している<sup>3)</sup>。押出焼結による 25TiB/Ti 複合材のマイクロ組織からランダムに TiB ウィスカを 250 本選択し、外周部と中心部における TiB ウィスカの配向角度を測定し、その分布を図 15 に示す。図 15(a)に示すように、外周部ではウィスカが押出方向に平行な配向性を示し、理論値にほぼ等しい傾向を示した。また図 15(b)に示す中心部では、顕著な配向性を示さず、あらゆる方向にウィスカが生成している。これらの結果より、中心に比べて外周部で塑性流動が大きくなるため、TiB ウィスカが押出方向に配向することと推測される

### 3-4 (TiC/Ti)-(TiB/Ti)-Ti 系同心円状傾斜機能材料 次に図 16 に示す 3 層から構成された同心円状傾斜機能



(1) 外周



(b) 中心

図 15 TiB ウィスカの配向分布

材料を押出焼結により作製し、各層の直径はそれぞれ 6, 10, 15mm とした。また各層の構成する材料を表 1 に示す。No.3 は延性に富んだ純 Ti 層、高強度の 15vol.%TiB/Ti 層とし、耐摩耗性に優れた 25vol.%TiC/Ti 層の 3 層で構成した傾斜機能材料である。

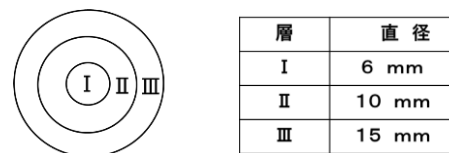


図 16 3 層から構成された同心円状傾斜機能材料と各層の直径

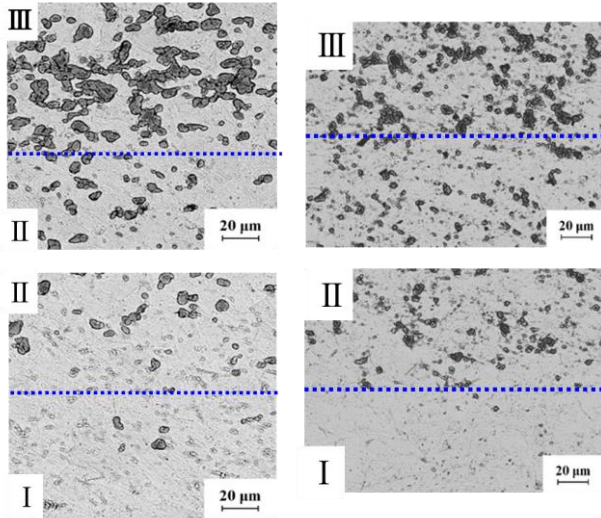
表 1 同心円状傾斜機能材料の材料構成

No.	中心(I)	中間層(II)	外周(III)
1	純 Ti	5 vol.% TiC	10 vol.% TiC
2	純 Ti	5 vol.% TiB	10 vol.% TiB
3	純 Ti	15 vol.% TiC	25 vol.% TiB

図 17 に No.1 および 2 の傾斜機能材料における各層の境界部におけるマイクロ組織の SEM 像(反射電子線像)を示す。No.1 と 2 とともに、長さ 30mm 以上の傾斜機能材料が作製



でき、すべての境界部において、ボイドの発生がほとんどない良好な境界部を形成している。また強化材はほぼ均一に分布しているが、押出方向に沿って分布する傾向が認められた。

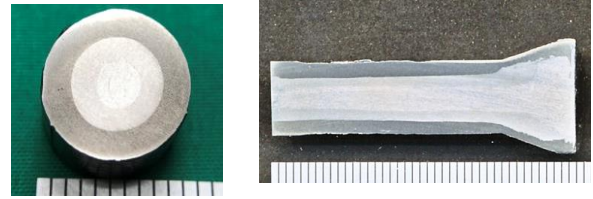


(a) 10TiC/Ti-5TiC/Ti-Ti (b) 10TiB/Ti-5TiB/Ti-Ti

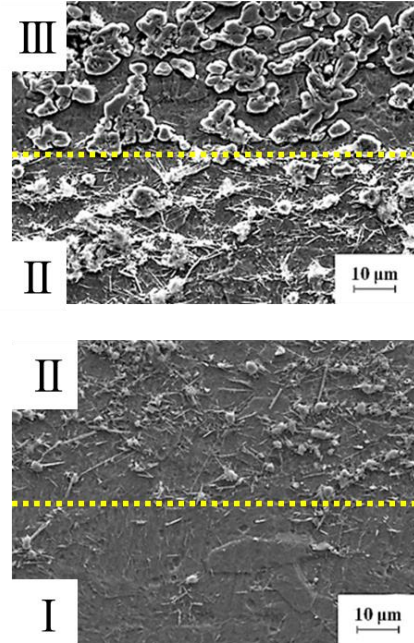
図 17 各層の境界部近傍のマイクロ組織

図 18 は 25TiB/Ti-15TiC/Ti-Ti 系傾斜機能材料の断面と境界部近傍のマイクロ組織を示す。図 18(a) に示す断面より、この傾斜機能材料の断面はほぼ円形を維持している。この傾斜機能材料でも長さ 30mm 以上のものが得られた。図 11(b) に示した 25vol.%TiB/Ti の押出焼結体では、10mm 程度しか押出せなかったが、延性に富む純 Ti 層を中心に配置することで押出が可能となった。図 18(b) に示す軸方向の断面写真より、軸方向でわずかに層厚の変化に認められるが、ほぼ一定の厚さの層を形成している。図 18(c) に境界部のマイクロ組織の SEM 像(二次電子線像)を示す。各強化材ともほぼ均一に分布し、境界部でボイドやクラックの発生はほとんど認められなかった。

表 1 に示した 3 種類の傾斜機能材料における押出後の各層の直径の変化を図 19 に示す。図中の各層の幅の半分は層厚を示していることから、幅の変化が大きいほど層厚変化が大きくなることを意味している。押出焼結時の細径化に伴い、各層の直径は減少したが、強化材を含む層の直径の減少に比べて、純 Ti 層の直径の減少が著しい。図 20 に焼結前後の各層の面積比の変化を示す。いずれの傾斜機能材料とも、強化材を含む層の面積比が増加し、純 Ti 層の面積比が減少している。これらの直径および面積比の変化より、延性の富む純 Ti 層が優先的に塑性変形し、細径化を促進していることが明らかとなった。



(a) 半径方向断面 (b) 軸方向断面



(c) 各層の境界部近傍のマイクロ組織

図 18 25TiB/Ti-15TiC/Ti-Ti 系傾斜機能材料の断面および境界部近傍のマイクロ組織

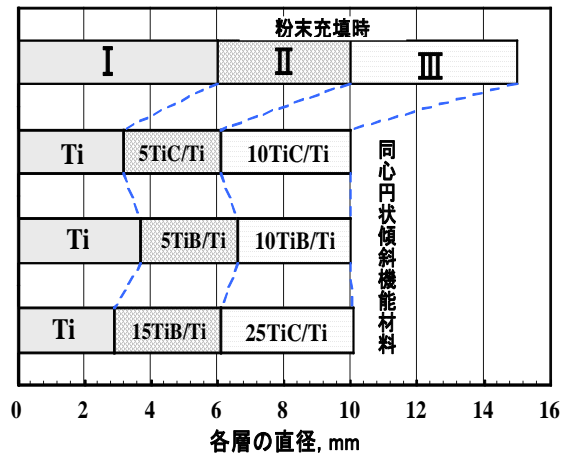


図 19 押出前後における各層の直径の変化

### 3・5 25TiB/Ti-15TiC/Ti-Ti 系傾斜機能材料の細径化の検討

25TiC/Ti-15TiB/Ti-Ti 系傾斜機能材料について、直径 8mm に細径化する押出条件について検討を行った。前述

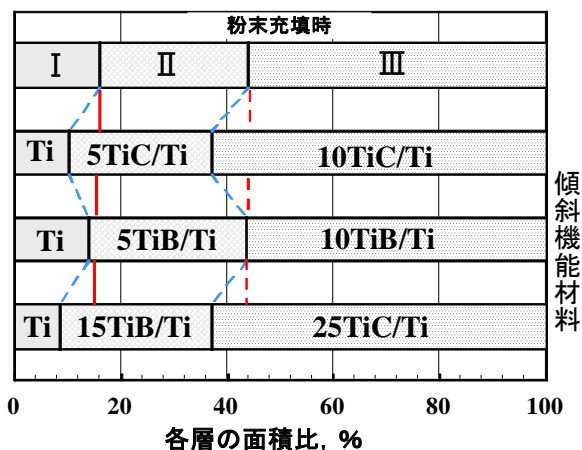


図 20 押出前後における各層の面積比の変化  
(傾斜機能材料の直径：10mm)

の押出焼結後の層厚変化より、最外層では層厚変化が少なく、純 Ti 層の層厚変化が大きくなる傾向を示した。そこで、中間層の直径を 12mm(最外層厚：1.5mm)、中心の純 Ti 層の直径を 8mm とした。まず押出焼結条件として、加熱速度 20°C/min、加圧力 50MPa、押出時間 20 分以下で、押出焼結温度 900°C と 1000°C で作製した傾斜機能材料を図 21 に示す。押出焼結温度 900°C では、15mm 程度しか押出せなかったが、1000°C では長さ 50mm ほどの傾斜機能材料が作製できた。これは押出焼結温度 1000°C にしたこと、Ti が  $\beta$  化し、延性が向上したことで押出が容易になったものと思われる。図 22 に直径 8mm の同心円状傾斜機能材料の各層の断面積変化を示す。図から分かるように、押出後の直径が小さくなるにつれて、純 Ti 層の断面積が減少している。この直径においても、純 Ti 層が優先的に塑性変形し、細径化が可能となった。



(a) 押出焼結温度：900°C



(b) 押出焼結温度：1000°C

図 21 直径 8mm の同心円状傾斜機能材料の外観

図 23 に直径 10mm と 8mm の傾斜機能材料における 15vol.%TiB/Ti 層のマイクロ組織を示す。直径 10mm の場合、丸印で示した TiB の凝集体が点在していたが、直径 8mm

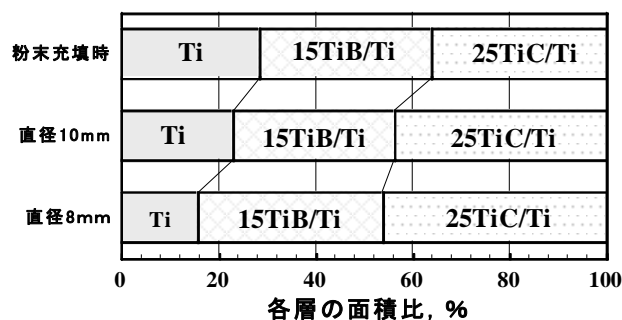
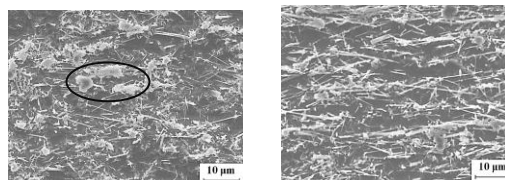


図 22 押出前後における各層の面積比の変化



(a) 直径 10mm

(b) 直径 8mm

図 23 各直径の傾斜機能材料における 15TiB/Ti 層のマイクロ組織

では、凝集体がほぼ消失し、針状 TiB ウィスカを生成した。また直径 8mm では、直径 10mm に比べて TiB ウィスカは押出方向に配向し、ウィスカ長さが増加した。これは押出時の粉末の塑性流動により、粉末間に生じた  $TiB_2$  凝集体が崩壊し、Ti と  $TiB_2$  との接触が増えることで、ウィスカが生成・成長したものと思われる。

## 結 言

本研究では放電プラズマ押出焼結による同心円状傾斜機能材料の作製と細径化を行い、次の知見を得た。

- (1) 放電プラズマ焼結による押出焼結により、層厚がほぼ一定で緻密化した Al 系および Ti 系同心円状傾斜機能材料が作製できた。
- (2) Ti 系傾斜機能材料では、押出温度を 1000°C にすることで、直径 8mm、長さ 50mm 以上の材料が得られ、TiB/Ti 層内で、TiB 凝集体が微細化し、TiB ウィスカが押出方向に配向・成長することが明らかとなった。

## 謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団の一般研究開発助成によって遂行されたものであり、ここに深く感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) Hiroshi Izui, Shuhei Komaki, and Michiharu Okano, Mechanical Engineering Journal, 2-2 (2008), 234.
- 2) Hiroshi Izui, Kazuhiro Toen, Shoji Kamegawa, and Yoshiki Komiya, Mechanical Engineering Journal, 5-4 (2018), 1.
- 3) Fengcang Ma, Siyao Lu, Ping Liu, Wei Li, Xiaohang Chen, Ke Zhang, Materials & Design, 126 (2017), 297.