

Ti+TiH₂焼結体の脱水素熱処理による高強度Ti系材料の作製プロセス

金属系チーム 丸岡 智樹

要 旨

本研究は、歩留まりよく最終形状に近い形で部品が製造できる粉末冶金技術による高強度なTi焼結体の作製プロセスの最適化を目指したものである。Ti焼結体の高強度化手法として、水素を利用した結晶粒微細化プロセスに注目し、Ti+TiH₂焼結体の配合水素量と脱水素熱処理後の結晶粒径への影響などの基礎的な検討を行った。

その結果、配合水素量5,000ppmのTi+TiH₂焼結体は、真空雰囲気、700℃、60min保持する脱水素熱処理を施すことで、純Ti (pure-Ti) よりも結晶粒径が小さくなり、ビッカース硬さと引張強度が向上し、Ti+TiH₂焼結体への脱水素熱処理が高強度なTi焼結体を作製できる結晶粒微細化プロセスとして有効であることが確認できた。

1. 緒言

Ti (チタン) は軽量、高強度かつ耐食性に優れるといった特徴を持ち、産業分野、医療分野、日用品まで幅広く利用されている。しかし、Ti製品の一般的製造プロセスである熔解法や鋳造法は、切削加工を伴うため材料の大半は切削屑となる。そのため、歩留まりよく最終形状に近い形で部品が製造できる粉末冶金法が注目されている。

ところが、粉末冶金法では、焼結体特有の空隙や金属材料の代表的な加工加熱処理による高強度化法が利用できないため、従来の溶製材より強度が低いことが課題である。また、メカニカルアロイングや熱間押し出し技術などの高強度化プロセスが検討されているが高価で特殊な装置が必要である。

一般的な金属材料の高強度化法は、結晶粒微細化であり、先行研究¹⁾ではTi-6Al-4Vに水素を吸蔵させ、熱処理を施し、水素を放出することで結晶粒微細化を達成した例や水素を利用したNd-Fe-B磁石の結晶粒微細化の例がある。筆者は、Ti+TiH₂焼結体²⁾への熱処理による含有水素量制御を検討しており、その検討において、Ti+TiH₂焼結体に適切な水素除去熱処理を施すことによって、結晶粒微細化に伴うTi焼結体の高強度化の可能性を見出している。

そこで、本研究では純チタン溶製材と同等以上の機械的特性を達成することを目標として、水素を利用した結晶粒微細化プロセスの最適化のため、Ti+TiH₂焼結体の配合水素量と脱水素熱処理後の結晶粒径への影響などの基礎的な検討を行った。

2. 実験方法

原材料として高純度化学製Ti粉末 (平均粒径：45μm)

および大阪チタニウムテクノロジー製TiH₂粉末 (平均粒径：45μm) を用いた。

混合粉末は水素量が1,000ppm、3,000ppm、5,000ppm、10,000ppmおよび20,000ppmとなるように原材料を配合し、めのう乳鉢にて15min攪拌した。以後、配合した水素量を試料名とした。

次に内径40mmφのカーボン製焼結型に混合粉末を20g充填し、上下を40mmφのカーボン製パンチで挟み込み、放電プラズマ焼結装置 (シンターランド製LABOX-650F、以下SPS) に装填した。焼結は、焼結温度800℃、昇温速度50℃/min、焼結圧力45MPa、保持時間15minおよび真空雰囲気にて行った。以後、水素を含む焼結体をTi+TiH₂焼結体と称す。

脱水素熱処理は高真空高温雰囲気熱処理炉 (神港精機製SV-D178) を用いて、真空雰囲気、700℃、60min保持する条件で行った。

試料の評価は、酸素窒素水素分析装置 (堀場製作所製EMGA930) による水素量測定、電子線マイクロアナライザー (日本電子製JX-8230、以下EPMA) による断面組織観察、マイクロビッカース硬さ試験機 (ミットヨ製MH-200D) による硬さ試験および精密万能試験機 (島津製作所、AG-250kNI M1) による引張試験を行った。断面組織観察の前処理は、試料を切断した後、樹脂包埋を行い、#600のSiC研磨紙で湿式研磨、9μmおよび3μmのダイヤモンドペーストによる中間仕上げ、コロイダルシリカによる鏡面研磨を行った。その後、フッ化水素2ml、硝酸6ml、蒸留水100mlに調製したエッチング液による組織現出を行った。

3. 結果および考察

3.1 脱水素熱処理前後の水素分析

図1に脱水素熱処理前後の水素分析結果を示す。焼結後の水素量は配合水素量よりも減少しており、配合水素量の約70%程度の水素が残っていることがわかった。これは真空雰囲気中での焼結であるため、焼結中の加熱によりTiH₂中の水素が分解され、水素の一部が試料外に放出されたためであると考えられる。次に、脱水素熱処理後の水素量はすべて40ppm以下であり、焼結後に存在していた水素は、ほぼすべて放出されたことがわかった。

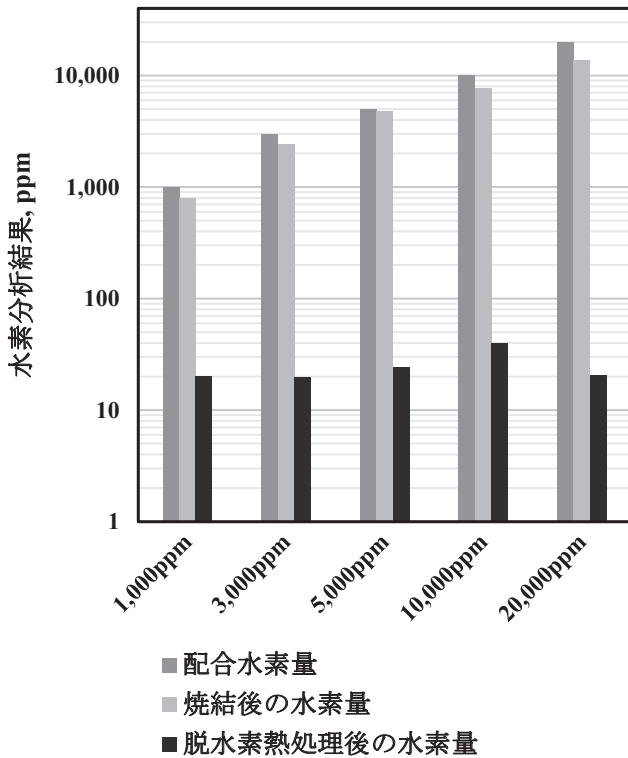


図1 脱水素熱処理前後の水素分析結果

3.2 断面組織観察

3.2.1 焼結後の断面組織観察

図2に焼結後の断面組織観察写真を示す。Ti+TiH₂焼結体では析出物が観察された(図2、矢印)。配合水素量が増えるにしたがって、析出物は増加することがわかった。過去の検討²⁾によると、この析出物はチタン水素化物であると考えられる。状態図³⁾から考察すると、焼結中の800℃の焼結温度域では、水素はチタン中に固溶し、300℃以下になるとチタン水素化物が析出すると予測した。本実験において、チタン水素化物は焼結中にチタンと水素に分解され、水素の一部は試料外に放出され、大部分の水素はチタンに固溶し、冷却過程において

チタン水素化物として析出することが確認できた。また、Ti+TiH₂焼結体では空隙もわずかに存在しており、配合水素量の増加に伴い空隙が増加している傾向が見られた。これは焼結中の水素の放出が焼結の収縮を抑制したためであると考えられる。配合水素量10,000ppmまでは、微細なチタン水素化物であったが、20,000ppmでは粗大なチタン水素化物が析出していたことがわかった。

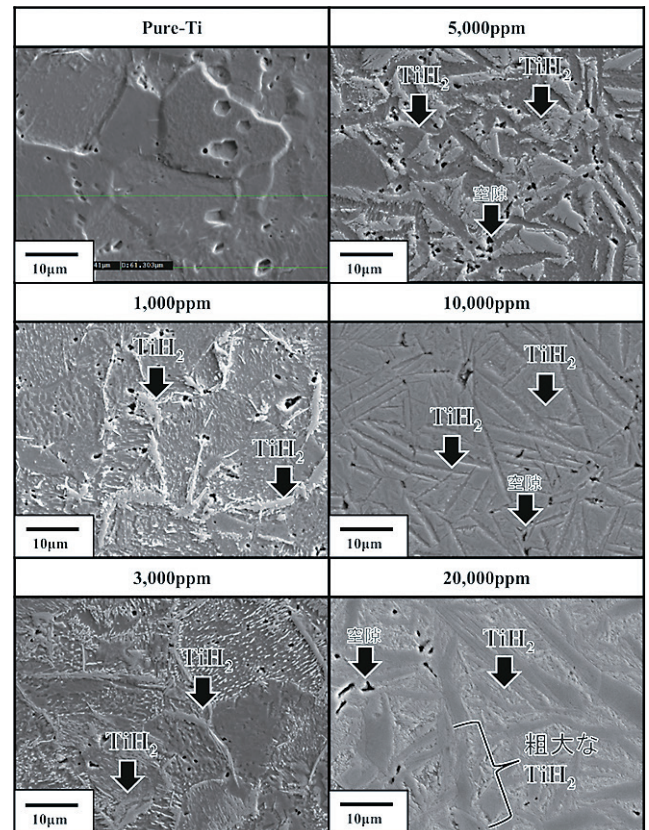


図2 Ti+TiH₂焼結体の断面組織観察写真

3.2.2 脱水素熱処理後の断面組織観察と結晶粒径

図3に脱水素熱処理後の断面組織観察を示す。図2のTi+TiH₂焼結体の断面組織観察で確認されたチタン水素化物は脱水素熱処理により消失していた。これは、図1の結果に示す通り、脱水素熱処理による水素の放出と対応している。

次に、図4に脱水素熱処理後の平均結晶粒径を示す。Pure-Tiは脱水素熱処理を行うことで、平均結晶粒径が約11µmから約13µmとわずかに大きくなっていった。これは脱水素熱処理による結晶粒の粗大化が生じたためであると考えられる。Ti+TiH₂焼結体の脱水素熱処理後の平均結晶粒径は、ほとんどの試料においてPure-Tiよりも小さくなる傾向が見られた。

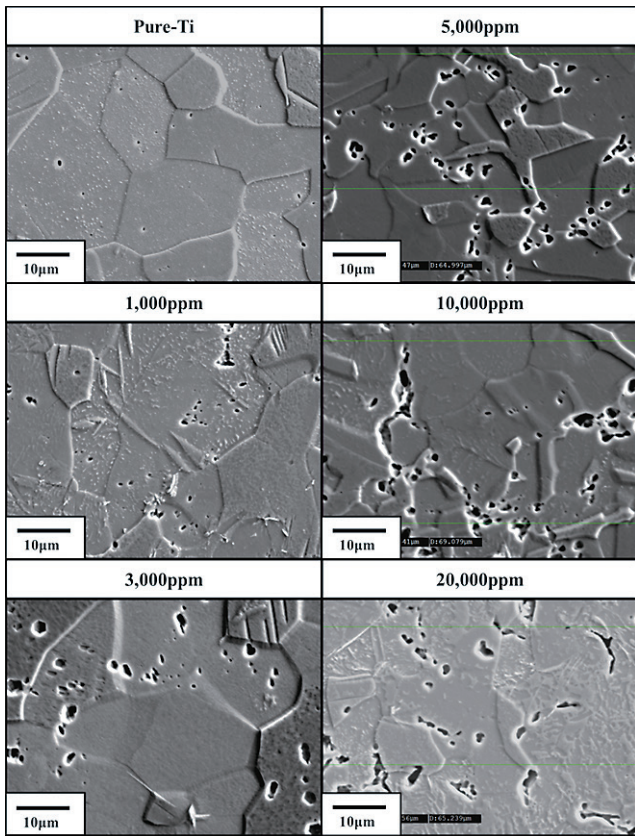


図3 脱水素熱処理後の断面組織観察

多く存在するため、熱処理中の結晶粒の粗大化が抑制され、Pure-Tiよりも平均結晶粒径が小さくなったと思われる。また、水素量が5,000ppmおよび10,000ppmの焼結後の組織は、比較的微細なチタン水素化物が多く存在するため、脱水素熱処理後の平均結晶粒径が小さくなったと思われる。一方、配合水素量が20,000ppmは粗大なチタン水素化物が存在するため、脱水素熱処理後の平均結晶粒径はやや大きくなったと考えられる。

3.3 ビッカース硬さ試験および引張試験

図5にビッカース硬さ試験結果を示す。脱水素熱処理後のビッカース硬さは配合水素量5,000ppmの場合が最も高く、Pure-Tiよりも高いことがわかった。一般的には平均結晶粒径と機械的性質には密接な関係があり、結晶粒が小さいほど機械的性質は向上するとされている。本実験においても、配合水素量が5,000ppmの場合、平均結晶粒径が最も小さいため、ビッカース硬さが最も高くなったと思われる。配合水素量が10,000ppmおよび20,000ppmでは結晶粒径がPure-Tiよりも小さいにも関わらず硬さが低いのは、焼結由来の空隙による影響であると考えられる。空隙の減少に関する検討は今後の課題としたい。

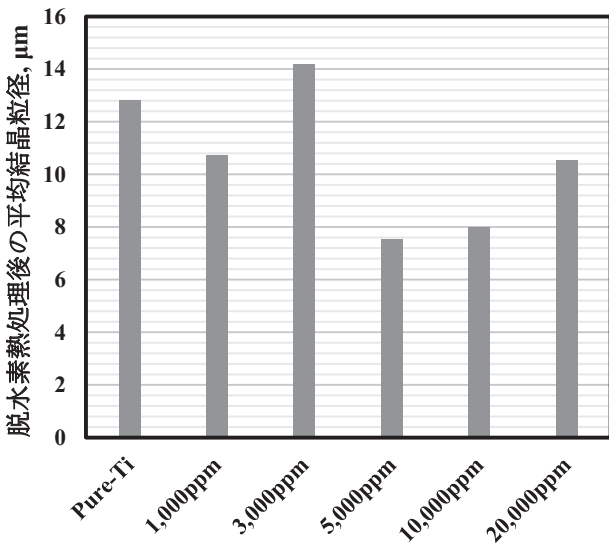


図4 脱水素熱処理後の平均結晶粒径

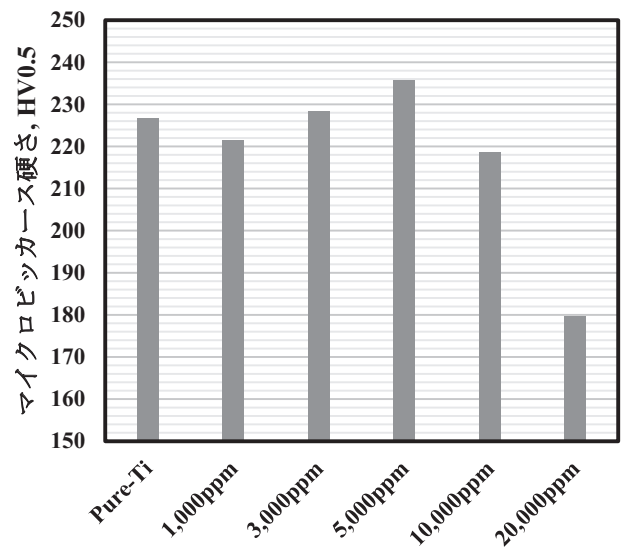


図5 脱水素熱処理後のビッカース硬さ試験

これは、チタン水素化物の存在有無が熱処理中の結晶粒粗大化を抑制したためであると考えられる。配合水素量が1,000ppm、3,000ppmの場合はチタン水素化物の存在が少ないために、速やかに水素が放出され、その後熱処理中に結晶粒の粗大化が生じたものと考えられる。配合水素量が5,000ppm以上であると、チタン水素化物が

図6に脱水素熱処理後の引張試験 (pure-Ti、配合水素量5,000ppm) の結果を示す。配合水素量5,000ppmの引張強さは750MPa程度であり、Pure-Tiよりも高い結果が得られた。この引張強さは溶製材のJIS3種相当の強度であった。

本研究より、Ti粉末とTiH₂粉末を混合し、焼結したTi+TiH₂焼結体への脱水素熱処理を施すことにより、結晶粒が微細化し、硬さと引張強度が向上することがわかった。今後は、焼結条件、脱水素熱処理条件および焼結体中の軽元素による影響などについて検討し、硬さの低下に寄与していると考えている焼結時の空隙の減少に関する検討を進め高強度チタン焼結体の開発を目指していく。

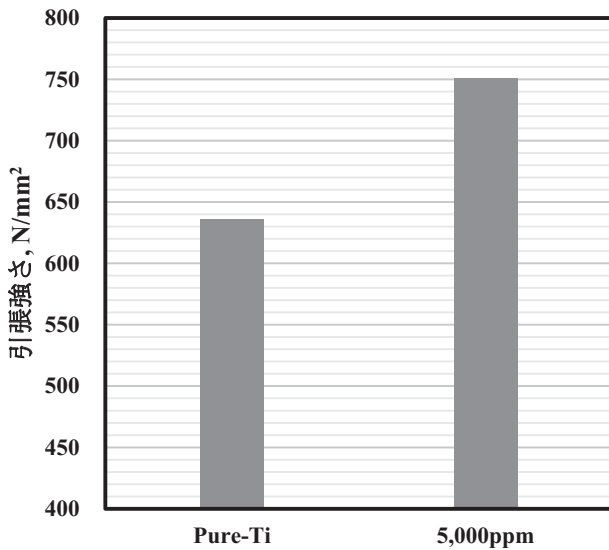


図6 脱水素熱処理後の引張試験

4. まとめ

Ti+TiH₂焼結体の配合水素量と脱水素熱処理後の結晶粒径への影響などの基礎的な検討を行い、純チタン溶製材と同等以上の機械的特性を達成することを目的として、水素を利用した結晶粒微細化プロセスの最適化の検討を行った。得られた結果を以下に示す。

- 1) Ti+TiH₂焼結体に真空雰囲気、700℃、60min 保持する条件で脱水素熱処理を行った結果、焼結体中の水素はほぼ放出された。
- 2) 焼結後のTi+TiH₂焼結体にはチタン水素化物が析出していた。脱水素熱処理後ではチタン水素化物は消失していた。
- 3) 配合水素量と焼結後の金属組織が脱水素熱処理後の金属組織に影響を与えることがわかった。また、配合水素量が5,000ppm以上であると結晶粒径は小さくなることがわかった。
- 4) 脱水素熱処理後の各試料について、ビッカース硬さ

試験および引張試験を行った結果、配合水素量が5,000ppmの試料はPure-Tiよりもビッカース硬さが高く、引張強さも高かった。

追記

本研究で使用した試料自動研磨装置（エコメット250-オートメット250）及びグロー放電発光分光分析装置（GD-Plofiler2）、電子線マイクロアナライザー（JXA-8230）、雰囲気加熱炉（SV-D178）は、それぞれ平成22年度、平成23年度、平成31年度に（公財）JKA 機械振興補助事業により設置された装置であり、追記して敬意を表します。

参考文献

- 1) 中東潤他：日本金属学会誌, 70, 2, 204 (2006).
- 2) 丸岡智樹他：京都市産業技術研究所研究報告, No.6, p.12 (2016).
- 3) Thaddeus B.Massalski :Binary alloy Phase diagrams CD-ROM (1993).