

アルミナ粒子分散強化チタンの抵抗焼結

Resistance Sintering of Titanium Reinforced With Dispersed Alumina Particles

明智清明*・原善四郎*
Kyoaki AKECHI and Zenshiro HARA

1. はしがき

チタン材料の粉末冶金法の研究は、海綿チタンおよび回収チタン粉の利用など省資源の見地から重要である。チタンは酸素の固溶限が大きくまたたいていの酸化物を還元する¹⁾ため酸化物分散強化チタンの作製が困難²⁾でこの材料の研究はほとんど進んでいない。

本研究では、焼結時間がごく短時間で足りるために分散粒子とチタンとの相互反応を抑止しうる可能性を有する抵抗焼結法によってチタンにアルミナ粒子を分散させた材料の作製を試み、Ti-Al₂O₃混合粉の抵抗焼結特性および抵抗焼結体の物理的・機械的性質を検討した。

2 方 法

使用した Ti 粉は市販の水素化物分解 Ti 粉で粒度-350 メッシン、純度 99.5 wt% 以上、含有酸素量 0.29 % のものである³⁾。Al₂O₃ 粉は市販の平均粒径 0.06 μm、純度 99.9 wt% 以上のものである。Al₂O₃ 粒子の配合体積比を、0.5, 1, 2, 5, 10 vol% となるように Ti 粉と Al₂O₃ 粉を秤量後、シェーカーで 30 分間混合した。

焼結体の密度比 100 % のときの体積を 2.7 cm³ 一定となるように混合物の重量をはかり、それを雲母箔で内張りした金型（加圧通電面積 4 × 60 mm²）に装入し、加工力 1.2 t/cm²、設定電流実効値 80 % で最大電流量 10 ~ 16 kA、極間電圧 2.6 ~ 5.7 V、通電時間 1.0 ~ 1.2 秒（50 ~ 60 サイクル）という焼結条件で、抵抗焼結機（容量 45 kVA、最大加圧力 3 t）によって同一条件下各 3 個の焼結試験片を作製した。

得られた焼結試験片に関してつぎのような測定および観察を行った。水浸法にて見掛密度を測定した。電圧降下法により電気抵抗率を測定した。JIS 7 号 試験片の形状に研削し、インストロン型引張試験機にて歪速度 2.5 mm/min で引張試験を行った。ロックウェル硬さ試験（C スケール）を行った。走査電子顕微鏡にて破面を、光学顕微鏡にて金属組織を観察した。Ti および Al₂O₃ の分布を EPMA で測定した。

3 結 果

Ti-Al₂O₃ 混合粉を抵抗焼結した結果、5 あるいは 10

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

vol % Al₂O₃ 添加では通電は可能であるが、抵抗焼結直後に試片が割れ、健全な試片が得られず、また、20 vol % Al₂O₃ 以上の添加では通電せず焼結体が得られなかった。そこで、2 vol % Al₂O₃ までの Ti-Al₂O₃ 抵抗焼結体の密度比、引張強さ、伸び、硬さ、電気抵抗におよぼす Al₂O₃ 粒子の体積比の影響を Fig. 1 に示す。密度比は Al₂O₃ 粒子添加とともに若干低下するが、いずれも 97 % 以上である。引張強さは 1 vol % Al₂O₃ までは添加量とともに増大し、1 vol % Al₂O₃ で最高値 102 kg/mm² を示し、2 vol % Al₂O₃ では急激に低下している。伸びは 0.5 vol % Al₂O₃ 添加で著しく低下する。硬さおよび電気抵抗は Al₂O₃ 添加量とともに増大する。

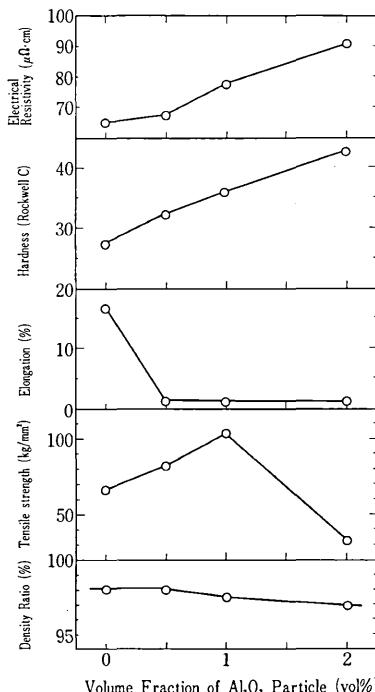


Fig. 1 Dependence of density ratio, tensile strength, elongation, hardness and electrical resistance on volume fraction of Al₂O₃ particles in Ti-Al₂O₃ system

最高引張強さを示した1 vol % Al_2O_3 添加材に関して、焼結時間を1秒として設定電流実効値を58, 68, 80 %と変化させて入力をえた場合の試片の密度比、引張強さ、電気抵抗の変化をFig. 2に示す。入力増大とともに密度比、引張強さ、電気抵抗はいずれも増大している。

Ti-1 vol % Al_2O_3 材および純 Ti 材の引張強さと伸びによばず試片温度の影響を Fig. 3 に示す。試片温度の上

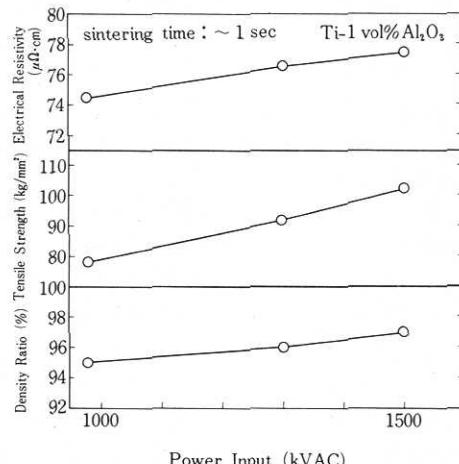


Fig. 2 Dependence of density ratio, tensile strength and electrical resistance on power input (sintering time sec)

昇とともに引張強さは減少し伸びは増大する。各温度で純 Ti に比して Ti-1 vol % Al_2O_3 材は引張強さが大きく伸びが小さい。

純 Ti 材、Ti-1 vol % Al_2O_3 材および Ti-5 vol % Al_2O_3 材の引張破面のSEM像を Photo. 1 に示す。純 Ti 材の延性的破面に比して、1 vol % Al_2O_3 材は Photo. 2 の針状組織に対応した破面を呈している。0.5 および 2 vol % Al_2O_3 材も 1 vol % Al_2O_3 材の破面と同様であった。Photo. 1 と同試料の金属組織を Photo. 2 に示す。純 Ti

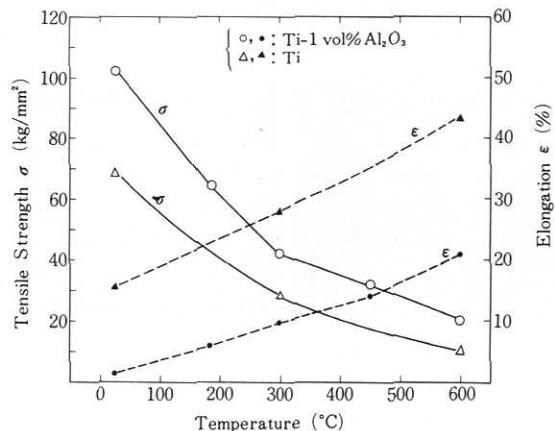


Fig. 3 Influence of temperature on tensile strength and elongation of Ti-1 vol % Al_2O_3 and pure Ti

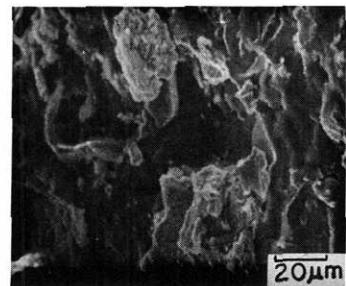
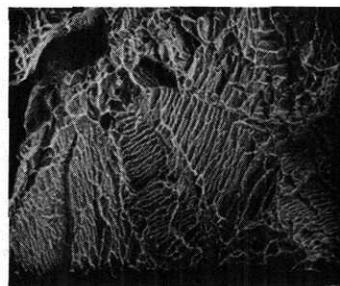
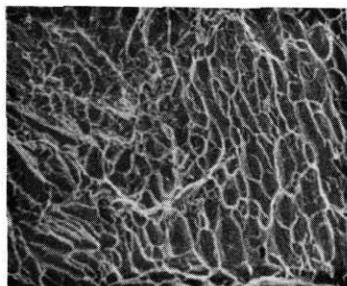


Photo. 1 SEM fractographs of pure Ti, Ti-1 vol% Al_2O_3 and Ti-5 vol% Al_2O_3 Specimens

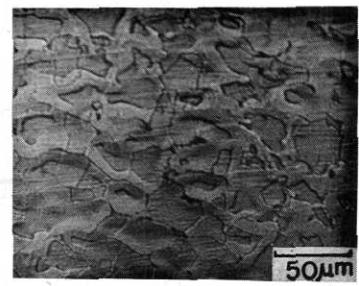
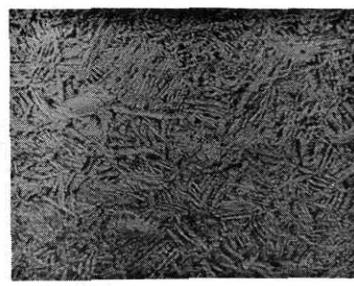
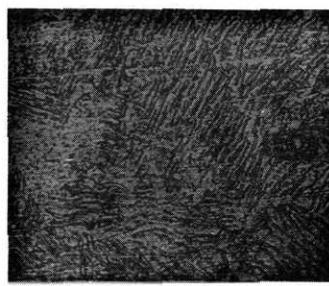


Photo. 2 Microstructures of pure Ti, Ti-1 vol% Al_2O_3 and Ti-5 vol% Al_2O_3 specimens

研究速報

材はデンドライト組織、1 vol % Al_2O_3 材は針状組織、5 vol % Al_2O_3 材は通常の結晶粒を示す組織である。0.5および2 vol % Al_2O_3 材も1 vol % Al_2O_3 材と同様の針状組織であった。

Ti-2 vol % Al_2O_3 材および Ti-5 vol % Al_2O_3 材の E PMAによる Al($K\alpha$)のX線像を Photo. 3 に示す。試片全体にわたって Ti-Ti 粒子間と思われる部分に偏在している。

抵抗焼結中の電気抵抗値と入力値の時間的変化における Al_2O_3 粒子体積比の影響を Fig. 4 に示す。 Al_2O_3 粒子体積比が増大するにつれて、初期抵抗値は高くなり抵抗

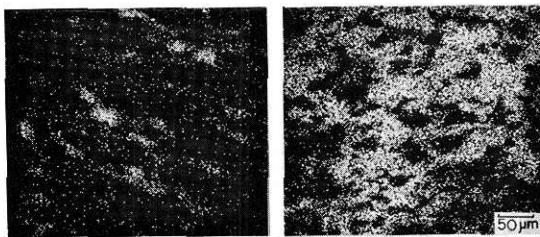


Photo. 3 Al($K\alpha$) X-ray images of Ti-2 vol % Al_2O_3 and Ti-5 vol % Al_2O_3 specimens

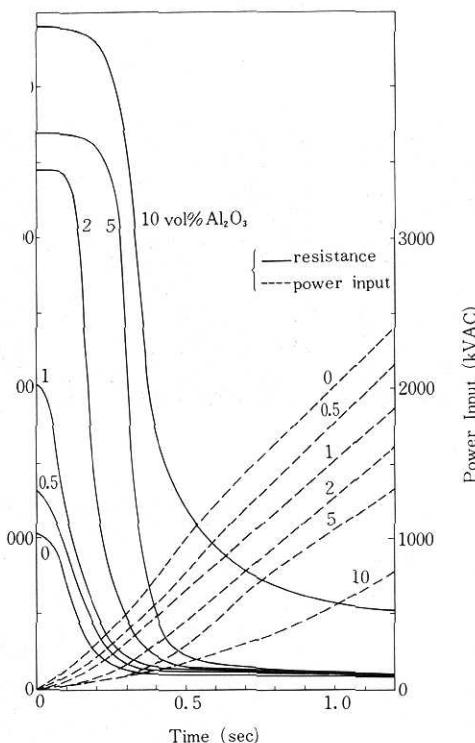


Fig. 4 Changes of electrical resistance and net power input during resistance sintering

抗値が急激に低下したまでの時間が長くなる。また入力の増大の仕方は、 Al_2O_3 粒子体積比が少ないほど急激である。

4. 考察

4.1 Ti-Al₂O₃混合粉の電導性

電導性の Ti 粉に絶縁性の Al_2O_3 粉を添加・混合すると、Fig. 4 に示したように Al_2O_3 添加量が増大するほど電気抵抗が増大し、 Al_2O_3 粒子体積比 20 vol % では全く通電しなくなる。 Al_2O_3 粒子体積比と通電初期(0.02秒)の電気抵抗値の関係を Fig. 5 に示す。 Al_2O_3 粒子体積比 2 vol % までは電気抵抗が急激に増大し、2 vol % 以後 10 vol % までやや緩慢に増大し、20 vol % では桁違いに電気抵抗が高い。

いま Ti 粒子が半径 ~ 5 μm の球形で、その表面を Al_2O_3 球形粒子(半径 0.03 μm)が一粒子層で完全被覆することを仮定すると、その場合の Al_2O_3 粒子の体積比は ~ 0.5 vol % である。そこで、 Al_2O_3 粒子体積比がこの値よりも少ないと Al_2O_3 添加量を増していくと Al_2O_3 粒子がしだいに Ti 粒子を被覆していき、そのため Ti 粒子間の金属接触が妨げられるようになり、電気抵抗が増大するものと考えられる。実際の圧粉体では圧縮の際の粒子間の相対移動によって Al_2O_3 粉被覆層が破れ、Ti 粒子間の金属接触が生じ、そのため一粒子層による完全被覆に要する Al_2O_3 粉体積比 0.5 vol % よりもさらに高い Al_2O_3 体積比まで、電気抵抗が急激に上昇する。 Al_2O_3 粉体積比が 2 vol % 以上のとき電気抵抗の増加が著しくないことは、 Al_2O_3 粉が Ti 粒子周囲に均一に分布せず、 Al_2O_3 同士の塊りを作り偏在し(Photo. 3)、Ti 粒子間の絶縁に寄与しなくなると考えると合理的である。 Al_2O_3 体積比 5, 10 vol % の試片では通電が局部的であり焼結体に割れを生じたことは Al_2O_3 粉が偏在していることによるものと考えられる。 Al_2O_3 体積比 20 vol % になると偏在する Al_2O_3 粉そのものも Ti 粒子間の接触を妨げるようになり通電不能になると考えられる。

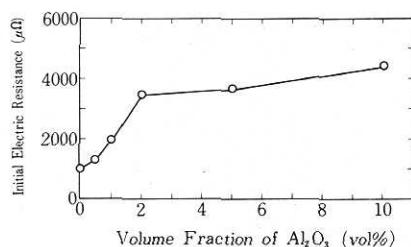


Fig. 5 Relation between initial electrical resistance and volume fraction of Al_2O_3 particles

研究速報

4.2 Al_2O_3 粉添加Ti抵抗焼結体の強度

Fig. 3に示したように Al_2O_3 体積比 1 vol % の抵抗焼結体は常温引張強さ 102 kg/mm^2 に達し、高温(600°C)引張強さ 20 kg/mm^2 を示した。ただし、通常の粒子分散型合金がかなりの常温伸びを示し^{4,5,6)}、電気抵抗の上昇も生じない^{4,5)}のに反し前記の抵抗焼結体は純Ti粉末抵抗焼結体にくらべて常温伸びが低く、電気抵抗が増大しているから、この抵抗焼結体の強度の上昇は粒子分散による強化だけでは説明できない。Tiは高温では Al_2O_3 を還元し⁷⁾かつOおよびAlの固溶限が大きいから^{7,8)}、 $\text{Ti} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ti-Al-O 固溶体} + \text{TiO}$ の反応が起こりうる。またTiにAl,Oが固溶すると電気抵抗および引張強さが増大する⁹⁻¹³⁾。したがって Al_2O_3 体積比 1 vol % 抵抗焼結体ではTiへのAl,Oの固溶も生じており、それによる強度上昇の効果もあるものと考えられる。この点については現在X線回折法によりなお検討をすすめている。

Al_2O_3 体積比 2 vol % の抵抗焼結体の硬さは 1 vol % Al_2O_3 材よりも高いが引張強さは大幅な低下を示している(Fig. 1)。これは前節で述べたような Al_2O_3 粒子の偏在およびTiのAl,Oの固溶による脆化のためと考えられる。

以上の考察から、より細粒のTi粉を使用し、 Al_2O_3 粉の偏在を防上することができるならば Al_2O_3 粉体積比 1 vol % 以上の Ti-Al₂O₃ 混合粉から抵抗焼結法によって常温引張強さが 100 kg/mm^2 を越える Al_2O_3 粒子分散強化 Tiを作製できると考えられる。

5. おわりに

チタン粉とアルミナ粉からアルミナ粒子分散強化チタン合金を抵抗焼結法で作製した結果、つぎのことが明らかとなった。

絶縁性のアルミナ体積比が増大するほど抵抗焼結中の

電気抵抗値は増大した。アルミナ体積比 2 vol % までは健全な抵抗焼結体が得られた。5, 10 vol % アルミナ添加では試片の局部に通電し試片に割れが生じるため良好な試片が得られず、20 vol % アルミナ添加ではまったく通電しなかった。

アルミナ体積比 (< 2 vol %) の増大とともに、伸びは低下し、硬さと電気抵抗は増大した。引張強さは、1 vol % アルミナ添加チタン材が最高値 102 kg/mm^2 を示した。諸性質とアルミナ体積比の関係が、アルミナ粒子の分散状態およびチタンとアルミナとの反応、チタン中へのアルミニウムと酸素の固溶の関係から考察された。

(1978年12月21日受理)

参考文献

- 1) 复合材料工学、林編、日科技連(1971), 194.
- 2) R.C. Waugh : Intern. J. Powder Met. and Powder Tech. 12 (1976), No 2, 85.
- 3) 明智、原、板橋：生産研究, 30 (1978), 135.
- 4) I. W. Donald et. al : Powder Met. 18 (1975), No 35, 32.
- 5) J. A. Rogers : Powder Met. 20 (1977), No 4, 212.
- 6) G. C. Reed et. al : J. of Metals, (Feb 1964), 175.
- 7) 木村：日本金属学会会報, 9 (1970), 620.
- 8) A. D. McQuillan and M. K. McQuillan : Titanium, Metallurgy of the Rarer Metals- 4, Butterworths Scientific Publications, London (1956), 174, 248.
- 9) 明智、原：生研報告, 27 (1979.3), No 8.
- 10) R. I. Jaffee and I. E. Campbell : Metals Trans. 185 (1949), 646.
- 11) R. I. Jaffee, H. R. Ogden and D. J. Maykuth : Trans. AIME, 188 (1950), 1261.
- 12) A. E. Jenkins and H. W. Worner : J. Inst. Metals, 80 (1951-52), 157.
- 13) R. I. Jaffee, F. C. Holden and H. R. Ogden : Trans. AIME, J. Metals, 6 (1954), 1282.

正誤表(2月号)

| 頁 | 段 | 行 | 種別 | 正 | 誤 |
|---------|---|-----|--------|-------------------------------|-------------|
| 96~98 | | | 図面の説明文 | 図6と図7の説明文を交換する。 | |
| 122~123 | | | 図面の配置 | 図4と図7とを交換する。(ただし図面の説明文はそのまま。) | |
| 135 | 左 | ↓ 8 | 本文 | 10×10 cm | 10×10×40 cm |