

チタン粉末の抵抗焼結 第2報

——チタン抵抗焼結体の組織と腐食特性——

Resistance Sintering of Titanium Powder (2)

——Microstructure and Corrosion Strength of Resistance-sintered Titanium——

原 善四郎*・明智 清明*・吉沢 徹夫*

Zenshiro HARA, Kiyooki AKECHI and Tetsuo YOSHIKAWA

1. はじめに

わが国ではチタン材料の9割が耐食材料として使われている。¹⁾耐食性は、チタン材料の優れた性質の一つである。

またマルテンサイト変態の研究から、チタンのマルテンサイトについて多くの検討がなされている。^{2)~4)}

本報では、前報⁵⁾につづき、通電抵抗焼結法によって作製されたチタン焼結体の腐食試験と金属組織観察の結果について報告する。

2. 実験方法

抵抗焼結の方法については、前報⁵⁾と同じである。

腐食試験は、35% HCl 、10% HCl 、10% HNO_3 、10% H_2SO_4 の4種類の溶液を用い、各々室温にて、2.61日、2.97日、2.90日、4.71日浸漬して、腐食前後の重量変化から腐食速度を求めた。

金属組織は、研磨後1% HF 溶液にて腐食し、光学顕微鏡にて観察した。

表1 チタン抵抗焼結体の耐食性

試料 番号	項 目		理論密度比 (%)	引張強さ (kg/mm ²)	伸び (%)	腐食速度 (室温)(mg/dm ² ・day)				備 考
						HCl 35%	HCl 10%	HNO ₃ 10%	H ₂ SO ₄ 10%	
①	入力の影響	1,767KWC	94.1	11.9	0	6,570 ^{b)}	7.9	16.5	1.7	通電時間 2.5秒 } 新粉の " 1.6秒 } 原料粉 " 3.8秒 } 使用*
②		3,028KWC	98.4	48.0	28.0	1,660	6.9	10.0	0.0	
③		8,200KWC	100.0	48.4	32.5	1,012 ^{a)}	3.4	5.7	0.0	
④	全抵抗焼結	5.6秒	93.2	11.4	2.0	5,689	11.1	12.3	—	入力2,490KWC } 新原料 入力1,810KWC } 粉*
⑤	時間の影響	2.5秒	95.1	33.2	3.0	6,163	15.8	16.0	5.2	
⑥	加圧力の影響	0.53t/cm ²	91.1	5.2	2.5	3,787	9.0	25.1	6.7	入力 870KWC 1.6秒
⑦	粒度の影響	+100mesh	97.9	40.8	35.0	2,266	3.9	14.4	3.4	入力3,048KWC } 新原料 入力3,885KWC } 粉*1.6秒
⑧		−250mesh	98.2	48.0	19.0	2,660	18.7	18.8	2.9	
⑨	粉末処理	3 ヲ月間空中放置	96.8	46.3	26.5	3,539	13.1	14.1	6.2	入力1,727KWC } 入力3,653KWC } 1.6秒 入力1,886KWC }
⑩	の影響	120℃20時間 加 熱	97.9	49.0	18.0	2,326	15.4	10.0	7.0	
⑪		4 時間ボールミル処理	96.7	57.5	2.0	1,851	2.8	8.1	4.6	

*原料粉の粒度分布 +100mesh=32.5%, -100+150mesh=18.9%, -150+200mesh=12.8%, -200+250mesh=13.9%,
-250+350mesh=7.6%, -350mesh=14.3%

a) 写真1の(a)が腐食表面, b) 写真1の(b)が腐食表面

(注) ⑥以外は全て加圧力 1.33ton/ cm^2

3. 耐 食 性

さまざまな条件で作製されたチタン抵抗焼結体の腐食試験結果を表1に示す。

表1から、高入力；同入力を与えるのに短い通電時

*東京大学生産技術研究所 第4部

間；高加圧力；粗粒，ほど耐食性が良好であることが確認できる。これは、低入力，長通電時間，低加圧力ほど，焼結体密度が低く，しかも焼結による粉末粒子間の境界（粒界）の結合が弱いいため，通気孔が多く，腐食と関係する実効的な表面積が大きいため，主な理由と考えられる。細粒ほど耐食性の劣る理由も，実

効的な表面積が大きいことによって説明できる。以上のことを裏付けるために、単位時間当りの通電入力を横軸に、焼結体密度比と腐食速度を縦軸にとって、表1のデータをプロットした結果を、図1に示す。図1からも前述の実験結果および考察の妥当性が確認できるよう。

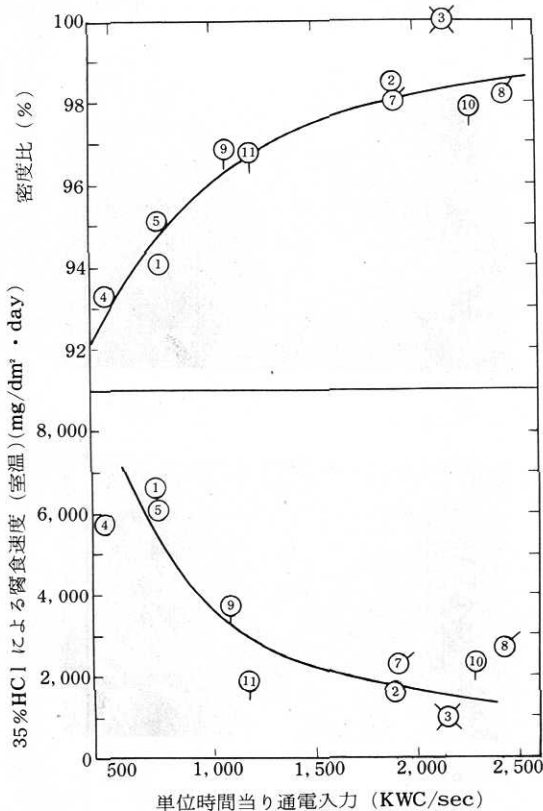


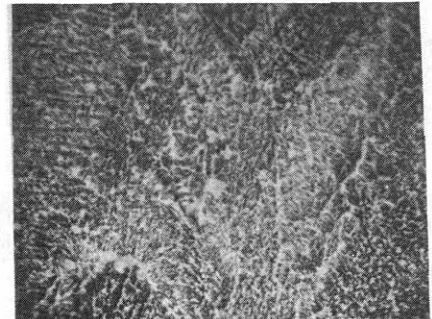
図1 腐食速度および焼結体密度比におよぼす単位時間当りの通電入力の影響
(図中の番号は、表1の試料番号である)

粉末処理の影響は、同入力、同通電時間で比較すると、120℃20時間空気中加熱処理した粉末を用いたものの耐食性が若干低下するが、3カ月間空中放置したものや、4時間ボールミル処理したものの耐食性の劣化はみられなかった。

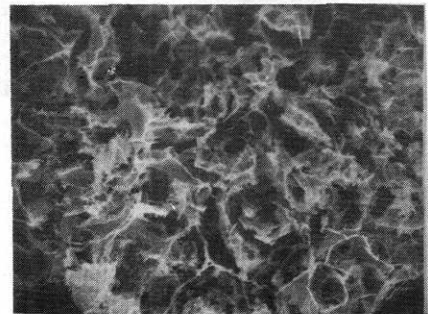
入力8,200KWCの試片は、完全に溶解していることが組織観察からもわかっているが、この試片の耐食性が最も良好であった。

一般に純チタン材は、HCl, H₂SO₄などの還元性酸に対する耐食性に若干の難点があるといわれているが、本実験の室温で10%程度の腐食条件の場合には、酸化性酸であるHNO₃と同程度の耐食性を示した。しかし表1から明らかなように、35% HCl溶液によってかなり腐食される。

圧粉成形後かなり長い時間加熱・焼結する従来のチタン焼結体の耐食性^{6) 7)}と抵抗焼結体とを比較すると、ほぼ同程度であるが、溶解材⁸⁾に比較すると抵抗焼結体の耐食性は多少劣る。これは、先に述べたように、溶解材に比して、腐食と関係する実効表面積が大きいためと考えられる。写真1(a)に焼結体密度比100%の一部溶解試片(入力8,200KWC), Fig. 1(b)密度比94.1%の焼結試片(入力1,767KWC)の腐食表面の走査型電子顕微鏡像を示す。



(a) 50μ



(b) 50μ

写真1 チタン抵抗焼結体の35% HCl 溶液による腐食表面の走査型電子顕微鏡像

- (a) 入力8,200KWC, 理論密度比100%, 腐食速度1,012mg/dm²·day
(b) 入力1,767KWC, 理論密度比94.1%, 腐食速度6,570mg/dm²·day

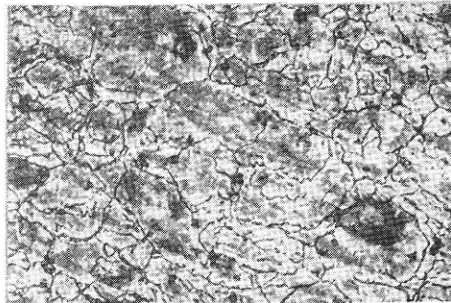
4. チタン抵抗焼結体の金属組織

チタンは882℃でα-β変態をおこし、そして急冷されるとマルテンサイト変態をおこす。

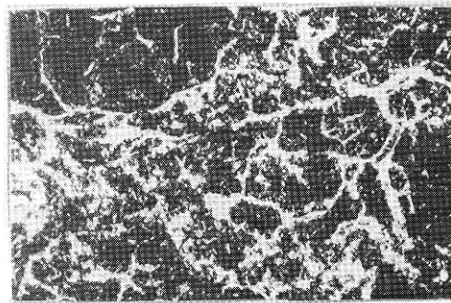
抵抗焼結法は、加圧しつつ粉末に直接通電することの特徴としている。そのため粉末は極めて短時間で加熱され、できあがった焼結体は加熱後ただちにダイス(材質は鋼)および加圧パンチ(材質はクロム銅)とによって急冷される(冷却は加熱中も生じている)。

研究速報

従って、チタン抵抗焼結材料についても、抵抗焼結条件によってはマルテンサイト特有の針状組織が観察された。金属組織観察の結果について述べる。



(a) 端部



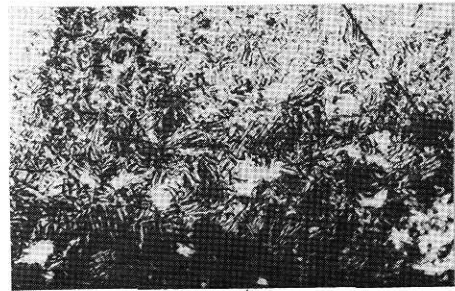
(b) 中心部

写真2 チタン抵抗焼結体のマルテンサイト変態の生じていない場合の組織の一例
(入力1,812KWC, 全抵抗焼結時間2.5秒
単位時間当たり入力725KWC/sec,
加圧力1.33t/mm²)
(焼結体密度比95.3%, 引張強さ23.8kg/mm², 伸び1.5%)
(a) 硬度H_{R(B)}=21 (b) H_{R(B)}=69

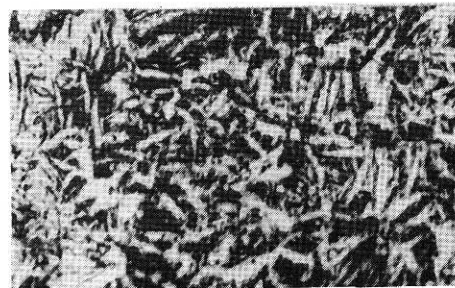
まず、マルテンサイト変態の起っていないα相組織の一例を写真2に示す。ゆるやかに加熱した(単位時間当たりの入力の小さい)場合、すなわち、通電中にダイスやパンチの温度が焼結体からの伝熱により上昇し、従って焼結体の冷却速度が遅い場合に、α相が生じる。写真2は、(1)試片の端部(a)も中心部(b)もともに溶融部が発生していないこと(铸造組織は見られない)、(2)同腐食条件であるにもかかわらず腐食の様相、特に粒界部分の様相が異っていること、のふたつを示している。後者は硬度が中心部の方が高いことにも関係している。すなわち、端部では、ダイスやパンチへの熱の逸散のために粉末の加熱が中心部に比べて不十分となり、焼結による粒子間(粒界)の結合も弱く、粒内部および粒界の組織上の相異によって、硬度が低くなる。

チタン抵抗焼結体のマルテンサイト組織の例を写真

3に示す。写真2の説明からも明らかなように、抵抗焼結法による場合、単位時間当たりの通電入力が高いほどマルテンサイト変態が著しい。つまり、単位時間当たりの通電入力が大きく急速に加熱されるために、ダイスやパンチが焼結体からの伝熱による温度上昇が少なく室温に近い温度であり、また、焼結体の温度が高いので、冷却速度がはやくなりマルテンサイトが生じやすい。



(a)



(b)

写真3 チタン抵抗焼結体のマルテンサイト組織の一例

	(a)	(b)
通電入力(KWC)	4,520	1,852
全抵抗焼結時間(sec)	2.4	1.6
単位時間当たり入力(KWC/sec)	1,883	1,158
引張強さ(kg/mm ²)	47.4	47.2
伸び(%)	26.0	2.0
焼結体密度比(%)	98.1	96.8
使用粉末	原料粉	-250+350mesh粉
撮影部分	試片端部	試片中心部

しかし、通電条件の変化にともなう加熱冷却過程のさまざまな状態に対応して複雑な組織となる。焼結体とその周辺ダイスやパンチの各部分の正確な温度測定を行っていないので定量的には論じることができないが、次のような定性的な考察は可能である。

写真3(a)の例のように、比較的単位時間当たりの入力が大きくしかも全入力が高い場合には、焼結体試片

の全体がマルテンサイト組織となる。そして、冷却速度の最も大きい試片端部が最も著しい針状のマルテンサイト組織となり、試片中心部になるにつれて冷却速度が遅くなるためself-annealingされ、²⁾マルテンサイト特有の針状組織がうすらいでいく。一方、硬度は、写真2の低入力で単位時間当りの入力も小さい場合とは逆に、写真3(a)の試片では、端部の方が高く(H_{RB} = 95), 中心部にいくにつれて88, 79と低下している。このことは、端部ほど空気中の酸素や窒素と反応しその含有量が増すため硬度を増大させていると考えられること、および、急速加熱のため端部においても高温となり粉末粒子の接触部(粒界)が十分に焼結し強く結合しているという観察結果を考慮にいれても、マルテンサイト組織の硬度に対する影響が無視できないものと考えられる。

さらに、抵抗焼結条件によっては、例えば単位時間当りの入力はそれほど大きくないが、全体の入力が多い場合には、試片端部ではマルテンサイトは見られず写真2のような組織であるが、中心部にはself-annealingされたと考えられる若干の針状組織が観察された。このような現象は、本実験の冷却速度範囲(粗く見積って数百~数千 $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ と考えられる)では、マルテンサイト変態の開始温度 M_s 点は、冷却速度に影響されず、一定温度 880°C 前後⁹⁾と考えられることから、十分に起りうると予想されうる。ただし、抵抗焼結時とその後の冷却時の焼結体の温度分布の時間的変化の解析が未だなされていない現在の研究段階では、この複雑な温度分布の時間的変化に対応した金属組織学的検討は不可能である。

粉末の酸化処理(120°C 20時間加熱)の金属組織におよぼす影響は、抵抗焼結条件がほぼ同様な場合には、識別できるほどにはあらわれなかった。

また、使用した粉末粒度の影響に関しては、まず当然のこととして、焼結体の粒構造は、粗粒粉末を使用したものほど粗く、そして、マルテンサイトに関しては、通電条件が満足される場合には、粒度のいかんにかかわらずマルテンサイトが見られたが、ほぼ同様の抵抗焼結条件であっても、細かい粉末を用いた焼結体(写真3(b))の方が、針状組織が細かくしかも著しかった。

5. おわりに

チタン抵抗焼結体の腐食試験、金属組織観察を行った結果、次のことが明らかになった。

(1) 抵抗焼結法によるチタン材の耐食性は、通常の焼結チタン材とはほぼ同程度であった。また耐食性は、単位時間当りの通電入力が大きく急速加熱された抵抗焼結体ほど良好であった。

(2) 加熱-冷却速度がゆるやかな場合には、 α 相組織が、また、速い場合には、針状のマルテンサイト組織が観察された。

(1975年8月21日受理)

参考文献

- 1) 木村啓造：金属，1971年5月15日号，90.
- 2) 西山善次，岡宗雄，中川洋：日本金属学会誌，29 (1965)，133.
- 3) 西山善次，岡宗雄，中川洋：日本金属学会誌，29 (1965)，139.
- 4) 西山善次，岡宗雄：チタニウム・ジルコニウム，16 (1968)，130.
- 5) 原善四郎，明智清明，藤森直治，吉沢徹夫：生産研究，27 (1975)，198.
- 6) 伊藤晋，三橋靖郎：1972年度秋季粉体および粉末冶金協会講演概要集，37.
- 7) 田村皖司，村松祐治，吉村信二，河内伸一：1973年度春季粉体および粉末冶金協会講演概要集，68.
- 8) 美馬源次郎編：非鉄金属材料(金属工学講座9)，朝倉書店，(1959)，181，168.
- 9) P. Duwez：Trans. AIME，191，765，(1951)

