

Ti-C 混合粉末のメカニカルアロイング/放電プラズマ焼結による

TiC-Ti 複合材料の合成と酸化・浸炭処理からなる表面改質による

耐摩耗性の向上

**(Synthesis of TiC-Ti Composites via Mechanical Alloying/Spark
Plasma Sintering Using Ti-C Mixed Powders and
Improved Wear Resistance by Surface Modification
through Oxidation/Carburization)**

令和6年9月

広島大学大学院先進理工系科学研究科

先進理工系科学専攻

塚 根 亮

目次

第1章 緒言

1. 1	本研究の背景	5
1. 1. 1	塑性加工に用いられる工具と潤滑剤使用における課題	5
1. 1. 2	工具摩耗・凝着抑制に関する技術の現状	5
1. 1. 3	TiC の特性と韌性向上のための金属との複合化における課題	6
1. 1. 4	Ti-C 混合粉末のメカニカルアロイング	7
1. 1. 5	Ti-C 混合粉末の放電プラズマ焼結	9
1. 1. 6	Ti の特性と耐摩耗性向上のための表面改質	10
1. 2	本研究の目的	11
1. 3	本研究の概要	12
1. 4	参考文献	13

第2章 Ti-C 混合粉末のメカニカルアロイング／放電焼結法により合成した

TiC-Ti 複合材料のメカニカルアロイングによる構造制御

2. 1	緒言	17
2. 2	実験方法	18
2. 2. 1	メカニカルアロイング	18
2. 2. 2	放電プラズマ焼結	18
2. 2. 3	材料特性	19
2. 3	結果および考察	19
2. 3. 1	Ti-C 混合粉末のメカニカルアロイング	19
2. 3. 2	焼結体の特性	23
2. 4	結言	30
2. 5	参考文献	31

第 3 章 Ti-C 混合粉末のメカニカルアロイング／放電焼結法により合成した

TiC-Ti 複合材料の微細構造に及ぼす C 添加率の影響

3. 1	緒言	33
3. 2	実験方法	33
3. 2. 1	メカニカルアロイング	33
3. 2. 2	放電プラズマ焼結	34
3. 2. 3	材料特性	34
3. 3	結果および考察	35
3. 3. 1	Ti-C 混合粉末のメカニカルアロイング	35
3. 3. 2	メカニカルアロイング粉末の焼結と焼結体の特性	39
3. 4	結言	44
3. 5	参考文献	45

第 4 章 Ti-C 混合粉末のメカニカルアロイング／放電焼結法により合成した

TiC-Ti 複合材料の機械的特性

4. 1	緒言	47
4. 2	実験方法	47
4. 2. 1	メカニカルアロイング	47
4. 2. 2	放電プラズマ焼結	48
4. 2. 3	材料特性	48
4. 3	結果および考察	48
4. 3. 1	焼結体の機械的特性	48
4. 4	結言	55
4. 5	参考文献	56

第5章 TiC-Ti 複合材料の酸化/浸炭処理による耐摩耗性の改善効果

5. 1	緒言	58
5. 2	実験方法	58
5. 2. 1	TiC-Ti 複合材料の合成	58
5. 2. 2	酸化と浸炭処理	59
5. 2. 3	摩耗試験	60
5. 3	結果および考察	60
5. 3. 1	TiC-Ti 複合材料の特性	60
5. 3. 2	酸化および浸炭の速度論	63
5. 3. 3	酸化膜および浸炭層の構造と特性	67
5. 3. 4	摩耗試験	70
5. 4	結言	82
5. 5	参考文献	83

第6章	総括	84
-----	----	----

発表論文	89
------	----

謝辞	90
----	----

第1章

緒言

第1章 緒言

1. 1 本研究の背景

1. 1. 1 塑性加工に用いられる工具と潤滑剤使用の課題

金属プレス加工等の塑性加工は、金属に力を加えると力を取り去っても変形したままの形が保たれる性質、“塑性”を利用し、目的とする形状に加工する方法である¹⁻²⁾。塑性加工では主に力を加えるため工具を用い、工具摩耗や工具-材料間の焼き付きを抑制するため潤滑剤を使用する。

塑性加工工具に求められる特性として重要なのは硬さと靱性である²⁻³⁾。工具の硬さが低いと塑性加工中の弾性変形により製品の寸法精度を低下させてしまい、また、加工中の工具と材料との間の摩擦により摩耗が生じてしまう。靱性は加工時の曲げ荷重により工具が破損するのを防ぐため重要である。しかし、硬さと靱性は相反する特性であり両立することが難しく、そのときの用途に適した材料が選定されている。工具材料として良く用いられる材種としては冷間工具鋼の JIS SKD11 等の鋼系工具材料や WC-Co 系超硬合金が挙げられる²⁻⁴⁾。

塑性加工において潤滑剤を使用する目的としては凝着抑制、摩擦低減、そして金型摩耗の抑制等が挙げられる^{2-3,5)}。しかし、潤滑剤の使用によりワーク材料への塗布や加工後の洗浄除去などが必要となり、タクトタイムの増加や床面汚れ、空気汚れなどによる作業環境の悪化を引き起こしている。加えて現在プレス加工に用いられている潤滑剤の多くは石油系炭化水素を含んでおり潤滑剤が焼却処分されればその主成分である炭化水素が燃焼し炭酸ガスを発生させることから地球環境に負荷を及ぼすことになっている⁵⁻⁹⁾。また、安価で加工性に優れた塩素系油剤は発がん性が指摘され、低温で燃焼させた場合にダイオキシンが生成する可能性があることから使用に制限が設けられるようになった¹⁰⁾。以上のことから、プレス加工をはじめとした塑性加工関連企業において潤滑剤の使用量削減を目的とした極微量潤滑（セミドライ）プレス加工、潤滑剤を全く使用しない無潤滑（ドライ）プレス加工の実現が要望されている。

1. 1. 2 工具摩耗・凝着抑制に関する技術の現状

工具が摩耗する主なメカニズムとしては凝着摩耗とアブレシブ摩耗である¹¹⁾。二つの固体表面の接触は、実際には固体表面に存在する微細な突起同士の接触となる。互いの

表面突起同士が接触する部分（真実接触部）は局所的であるため、そこにかかる応力は非常に高い。二つの固体が相対運動すると、真実接触部で凝着が生じる場合があり、一方が相手材をちぎり取っていくことで凝着摩耗が生じる。一方、アブレシブ摩耗は硬い表面突起による軟らかい材料の掘り起こしによって生じるものであり、相手材の硬い粗い表面によって生じる場合と、二固体表面間に存在する硬い粒子によって生じる場合がある。

凝着は固体同士の化学的な結合によって生じるため、工具の凝着摩耗を防ぐためには化学的に安定な材料を型材として選定することが重要となる。また、アブレシブ摩耗を抑制するためには型材の硬度を高める必要がある。以上のことから、工具摩耗・凝着抑制に関する取り組みとしては化学的安定性に優れ、高硬度なセラミックスを工具材料に応用することが有効であり、これまで①工具へのコーティング、②セラミックスの工具材への適用が検討されてきている。これまで検討されてきたコーティングとしてはTiCに代表されるTi系炭化物¹²⁻¹⁵、TiNに代表されるTi系窒化物¹⁶⁻¹⁹、CrNに代表されるCr系窒化物²⁰⁻²²、また、セラミックスではないが、DLCに代表される非晶質硬質炭素膜²³⁻²⁵に関するもの等が報告されており、耐摩耗性、耐凝着性を大幅に向上できることが示されている。しかし、これらコーティング膜は基材との密着性に課題を有しており使用中に剥離してしまう。一方、セラミックスを工具材として用いる研究としてはZrO₂、Al₂O₃等のイオン結合性の強いセラミックスやSiC、Si₃N₄等の共有結合性の強いセラミックスを用いた報告があり²⁶⁻²⁹、特に共有結合性の強いセラミックスにおいて無潤滑下での塑性加工が実現可能なレベルであることが確認されている。しかしながら、セラミックスは韌性に乏しく欠けやすいためセラミックス製工具は広く普及されるに至っていない。

1. 1. 3 TiCの特性と韌性向上のための金属との複合化における課題

セラミックスであるTiCはZrCやVCと同じくIVa族からVIa族の遷移金属の炭化物で、共有結合性が強いにも関わらず、イオン結晶に特徴的なNaCl構造の結晶構造を持ち、Ti-C系二元系状態図に示されるように広範囲の化学量論比で存在する³⁰。

TiCはTable 1.1に示すように金属なみの熱膨張率、熱伝導性、導電性を示す。また、ビッカース硬さは3000 Hvと高く、化学的安定性にも優れていることから耐摩耗性が高い。

い。そのため TiC は航空宇宙、切削工具、電子機器、化学薬品等に広く使用されているが、その共有結合に起因し室温付近で脆性を示すため用途が制限されてしまっている^{31, 32)}。

Table 1.1 Properties of TiC at room temperature.³⁰⁾

Electrical conductivity ($\times 10^6$ S/cm)	30
Thermal expansion ($\times 10^{-6}$ /K)	7.6
Thermal conductivity (10^{-3} W/K·m)	17-29
Density ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	4.91
Vickers hardness (GPa)	28-35
Young's modulus (GPa)	410-510
Flexure strength (MPa)	240-390

高硬度、化学的安定性などの優れた特性を持つ TiC を工具材として用いることで潤滑剤使用量を削減したプレス加工の実現が期待されるが、工具として使用するためにはプレス加工時の衝撃や加工時の曲げ荷重に耐える靱性を備えることが必要である。そのため、TiC の靱性不足を補うため、金属と複合化することを考える。セラミック粒子を金属と複合化する際、両者の熱膨張係数に差がある場合、セラミック/金属界面に大きな応力が生じ破壊に至ってしまう場合があるため、TiC と複合化する金属は TiC と熱膨張係数が近いものが望ましい^{33, 34)}。金属 Ti は熱膨張係数が $8.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ と TiC と近く^{35, 36)}、この観点からは TiC と複合化する金属として適している。一方、Ti は融点が 2000 K 以上と高く、粉末冶金法に代表される固相法や加圧含浸法などの液相法により製造する際に結晶粒の粗大化による機械的特性の低下が懸念される。

1. 1. 4 Ti-C 混合粉末のメカニカルアロイング

メカニカルアロイングは、粉末冶金技術の一種であり、材料科学や工学において広く利用されている³⁶⁾。このプロセスは遊星型ボールミル等の高エネルギーボールミルを使用して複数の元素を機械的に混合・合金化するものであり、この手法を用いて新しい材料を合成する方法が近年多く研究されている³⁷⁻⁴⁴⁾。

遊星型ボールミルによるメカニカルアロイングは、容器内に原料粉末をボールと共に封入し、容器を自転と公転運動させることにより原料粉末をボールや容器壁に激しく衝

突させる。その結果、粉末が繰り返し塑性変形、破碎、溶接され、この繰り返しによって、大きな加工ひずみが導入され、また、粉末の微細粉碎に伴う表面積の増加によって化学反応性が活性化される。そのため、メカニカルアロイング粉末は未処理の粉末と比較し低温度、短時間で焼結が進行する⁴⁵⁾。

メカニカルアロイングプロセスにより遷移金属の炭化物が常温においてその場合成される場合もある^{36, 46)}。その際の反応は次の二つの反応経路をとるものに分けられる。

(1) 炭化物の急速な爆発反応による直接合成、および(2) 漸進的な固相拡散による直接合成あるいは、その反応途中の未反応部分を含む微細な混合粉末を熱処理することによる炭化物の合成、である。合成反応がどちらの反応経路となるかは、主としてその反応系の発熱量(負の生成エンタルピー)の大きさによって決定される。

標準生成エンタルピー $-\Delta H_{298}$ の絶対値が -184 kJ/mol ³⁰⁾と比較的大きいTiCはTiとCを原子数比で $\text{Ti/C} \approx 1$ とした混合粉末のメカニカルアロイング中に急速な爆発反応が生じ直接合成されている⁴⁷⁻⁴⁸⁾。合成のメカニズムとしては、まず、混合粉末にメカニカルアロイングを行うと、粉末粒子は塑性変形、破碎、溶接の繰り返しによって、結晶粒径の減少および格子ひずみの蓄積を生じ、それとともに燃焼反応の活性化エネルギーおよび着火温度 T_{ig} は低下する。それに対し容器内温度 T_c は上昇する。Fig. 1.1に示すように T_c と T_{ig} が交わった粉碎時間、すなわち着火時間 t_{ig} において反応容器内の一部分における最大局所温度が着火温度に達し、その部分で発熱反応が起こり、次に生成した熱が全体に伝播していくことで急速に元素粉末全体が炭化物に転換される。この現象は機械的に誘起された自己燃焼反応(Mechanically-induced Self-propagating Reaction: MSR)と呼ばれている⁴⁶⁾。

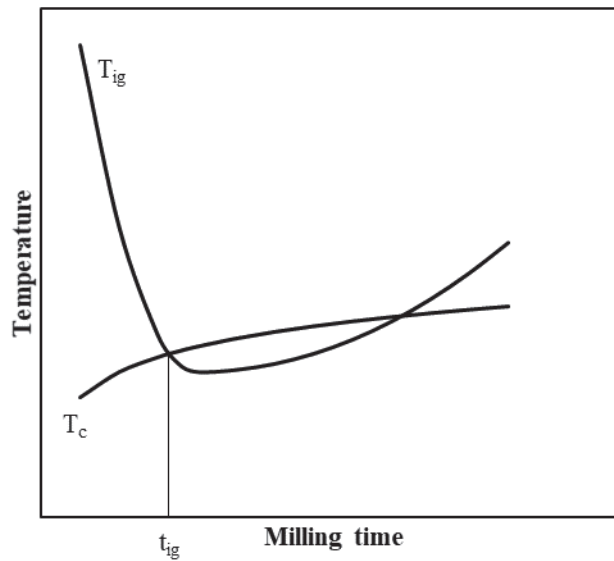


Fig. 1.1 Schematic variation of T_{ig} and T_c during milling.

これに対し、Ti/C 比が原子数で $Ti/C > 1$ 、特に Ti/C 比が 2.3 付近では、標準生成エンタルピーの絶対値が小さい SiC 等の炭化物と同様に、MSR は生じず長時間の粉碎による漸進的な固相拡散による直接合成、あるいは反応途中の未反応部分を含むメカニカルアロイング粉末を適当な温度で熱処理することにより炭化物が合成されることが報告されている^{45,49)}。ただし、この場合の炭化物合成温度は未処理粉末の固相反応温度より著しく低い。

1. 1. 5 Ti-C 混合粉末の放電プラズマ焼結

Fig. 1-2 に示す放電プラズマ焼結はホットプレス、熱間等方加圧焼結等の従来の加圧焼結法より比較的新しい焼結技術である⁵⁰⁾。放電プラズマ焼結の特徴は、(1) 種々の電圧・電波波形を用いた直接通電であり、(2) 非定常状態を示す加熱過程が焼結中に含まれ、粉末の圧密および焼結に対してその役割が大きいこと、であり、放電プラズマ焼結を利用した焼結体の材質を積極的に制御しようとする試みが多く行われてきている⁵¹⁻⁵⁷⁾。放電プラズマ焼結中に生じる圧粉体内部の基礎現象としては次のように推論されている。パルス通電を行うことにより粉末粒子間に放電現象が起こり、粉末粒子表面の酸化膜の破壊や、発生したアークによりネックの形成が起こる。生成されたネック部または粒子接触部での急激な局所ジュール発熱により急速焼結の進行が生じる。しかしこのメカニズムについては未だ解明されておらず、様々な意見が議論されている。ただ

し、事実として放電プラズマ焼結は従来のホットプレス、熱間等方加圧焼結等の従来焼結法と比べ、より低温で短時間の焼結が可能である。この方法をメカニカルアロイングで得られた粉末の固化成形に適用すればメカニカルアロイング粉末が有する微細な結晶粒を粗大化させることなく焼結できる。Zhang らは Ti 粉末とグラフェンやグラファイトなどの C 源を出発原料に用いてこれらに放電プラズマ焼結することで TiC をその場 (in-situ) 合成し、TiC 粒子で強化された Ti 基複合材料を作製している⁵⁸⁻⁵⁹⁾。これらの方法で得られた複合材料は (1) TiC 粒子は高温に達する反応から形成するので熱的に安定、(2) TiC 粒子と Ti マトリックスの界面が清浄であるため界面結合力が強い、(3) TiC 粒子が微細に均一に Ti マトリックス中に分散されているため機械的性質に優れる、などの特徴を有している。

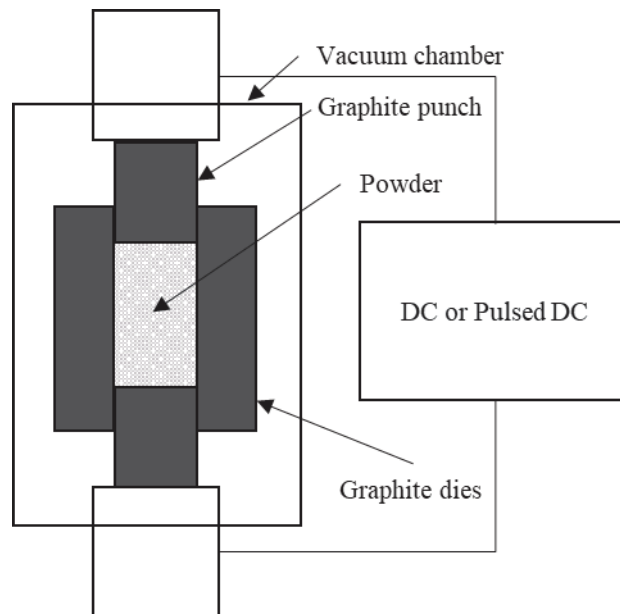


Fig. 1.2 Schematic illustrations of Spark plasma sintering.

1. 1. 6 Ti の特性と耐摩耗性向上のための表面改質

Ti はIVa 族に属する遷移金属で低温の稠密六方晶 (HCP) の α 相から 1158 K で体心立方晶 (BCC) の β 相に同素変態する⁶⁰⁾。地球の地殻中に O、Si、Al、Fe、Ca、Na、K、Mg に次ぎ、9 番目に多く存在する元素である⁶¹⁾。コモンメタルとして広く普及している Cu、Pb、Zn、そしてステンレス鋼の構成元素である Ni や Cr と比較してもけた違いに埋蔵量が多い金属である。Ti は Table 1-2 に示すような軽量かつ高強度、高耐食性といった特性を有しており、スポーツ、化学、食品、生物医学、航空宇宙産業など様々な

用途で用いられている⁶⁰⁾。Tiの酸化物および炭化物の標準生成自由エネルギー³⁵⁾は他の多くの金属元素と比較し小さいため化学的に活性であり、非常に安定な酸化物および炭化物を形成する。しかしながら、他の金属とも反応しやすいため摺動する場面において凝着摩耗、焼付きの影響を受けやすく耐摩耗性に乏しい⁶²⁾ため摺動部材としては用いられることは少ない。耐摩耗性については主に材料表面が関係するため、Tiの耐摩耗性を向上させるためには表面の改質の検討が必要である。Tiの耐摩耗性改善技術として、酸化処理⁶³⁻⁶⁴⁾、浸炭処理⁶⁵⁾、めっき⁶⁶⁻⁶⁷⁾、物理的蒸着法 (Physical Vapor Deposition: PVD)⁶⁸⁻⁷⁰⁾等が検討されている。酸化処理では熱酸化または陽極酸化によりTi表面に酸化物スケールが形成され耐摩耗性が向上することが報告されている。浸炭処理ではTi中にC原子を侵入させTi表面にTiCの硬質被覆層が形成されることで耐摩耗性が向上することが報告されている。

Table 1.2 Properties of Ti.⁶⁰⁾

Melting temperature (K)	1941
Electrical resistivity ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	55
Thermal expansion ($\times 10^{-6}/\text{K}$)	8.4
Density ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	4.51
Vickers hardness (Hv)	153
Young's modulus (kgf/mm^2)	10,850

1. 2 本研究の目的

本研究では、塑性加工業界において潤滑剤の使用量を削減するためのセミドライプレス加工/ドライプレス加工を実現するべく、耐摩耗性、耐焼付き性に優れた新たな材料、TiC-Ti複合材料の開発について検討した。配合比を調整したTi粉末とC粉末の混合粉末を出発原料とし、メカニカルアロイング処理により焼結性を改善した後、放電プラズマ焼結することで微細なTiC粒子をin-situ合成し、TiC-Ti複合材料を合成した。その際、メカニカルアロイング条件がTiC-Ti複合材料の特性に及ぼす影響を調査した。また、TiC-Ti複合材料の特性に及ぼす出発原料中のC添加率の影響について調査した。さらにTiC-Ti複合材料の表面に存在するTi相の耐摩耗性を向上させるための表面改質

として大気酸化処理と浸炭処理を検討し、TiC-Ti 複合材料の酸化挙動、浸炭挙動について調査し、これらのステンレス鋼に対する摩擦摩耗特性を評価した。

1. 3 本研究の概要

本論文は6章より構成されている。以下、各章ごとの概要を述べる。

第1章では、本研究の背景と目的として、塑性加工における潤滑剤使用量削減の必要性と重要性およびセミドライプレス加工／ドライプレス加工を行うための新しい型材料として TiC-Ti 複合材料を提案する理由について述べた。

第2章では Ti-C 混合粉末のメカニカルアロイング／放電プラズマ焼結により TiC-Ti 複合材料を合成する際、メカニカルアロイング条件が TiC-Ti 複合材料の微細構造に及ぼす影響を調べた。

第3章では Ti-C 混合粉末のメカニカルアロイング／放電プラズマ焼結により TiC-Ti 複合材料を合成する際、Ti-C 混合粉末のC添加率が TiC-Ti 複合材料の微細構造に及ぼす影響を調べた。

第4章では様々なメカニカルアロイング条件およびC添加率で Ti-C 混合粉末のメカニカルアロイング／放電プラズマ焼結により合成した TiC-Ti 複合材料の機械的特性を評価した。

第5章では TiC-Ti 複合材料に大気酸化処理および浸炭処理を行い、TiC-Ti 複合材料の酸化挙動、浸炭挙動を調べた。また、大気酸化処理および浸炭処理を行った TiC-Ti 複合材料のステンレス鋼に対する摩擦摩耗特性を評価した。

第6章では以上の研究内容を総括し、耐摩耗性、耐焼付き性に優れた新たな材料である TiC-Ti 複合材料の合成プロセスを提案した。

1. 4 参考文献

- 1) 日本塑性加工学会編 (2004) 静的解法 FEM—板成形, コロナ社.
- 2) 日本塑性加工学会編 (2007) 塑性加工入門, コロナ社.
- 3) 日本塑性加工学会編 (2018) 鍛造—目指すは高機能ネットシェイパー, コロナ社.
- 4) 後藤善弘, 佐藤悌介: 材料 38 (1989) p.1353-1359.
- 5) 若林利明, 柴田潤一: 塑性と加工 52 (2011) p.528-532.
- 6) 片岡征二: 軽金属 55 (2005) p.39-46.
- 7) 辻岡正憲: 表面技術 63 (2012) p.134-139.
- 8) 小豆島明: 精密工学会誌 67 (2001) p.1941-1944.
- 9) 大竹正人, 小見山忍: 塑性と加工 57 (2016) p.421-425.
- 10) 島田和樹: 塑性と加工 55 (2014) p.406-410.
- 11) 北村憲彦: 塑性と加工 47 (2006) p.124-128.
- 12) 植野 雅康, 藤田 昇輝, 木村 幸雄, 中田 直樹: 塑性と加工 55 (2014) p.1013-1017.
- 13) M. Ueno, N. Fujita, Y. Kimura and N. Nakata: J. Mater. Process. Technol. 236 (2016) p.9-15.
- 14) J. Tang, L. Feng, and J. Zabinski: Surf. Coat. Technol. 99 (1998) p.242-247.
- 15) W. Sessler, M. Donley, J. Zabinski, S. Walck and V. Dyhouse: Surf. Coat. Technol. 56 (1993) p.125-130.
- 16) 富士原由雄: 精密工学会誌 52 (1986) p.1508-1511.
- 17) 櫻井恵三, 澤井猛, 李 林英: 軽金属 55 (2005) p.204-209.
- 18) E. Santecchia, A. Hamouda, F. Musharavati, E. Zalnezhad, M. Cabibbo and S. Spigarelli: Ceram. Int. 41 (2015) p.10349-10379.
- 19) S. Zhang and W. Zhu: J. Mater. Process. Technol. 39 (1993) p.165-177.
- 20) C. Lorenzo-Martin, O. Ajayi, A. Erdemir, G. Fenske and R. Wei: Wear 302 (2013) p.963-971.
- 21) J. Jagielski, A. Khanna, J. Kucinski, D. Mishra, P. Racolta, P. Sioshansi, E. Tobin, J. Thereska, V. Uglov, T. Vilaithong, J. Viviente, S. Yang and A. Zalar: Appl. Surf. Sci. 156 (2000) p.47-64.
- 22) F. Zhou, K. Chen, M. Wang, X. Xu, H. Meng, M. Yu, Z. Dai: Wear 265 (2008) p.1029-1037.
- 23) T. Horiuchi, S. Yoshihara and Y. Iriyama: Wear 286-287 (2012) p.79-83.
- 24) 村川正夫: 塑性と加工 54 (2013) p.225-229.
- 25) 檜垣 昌子: 塑性と加工 47 (2006) p.1191-1194.

- 26) S. Kataoka, M. Murakawa, T. Aizawa and H. Ike: Surf. Coat. Technol. 177-178 (2004) p.582-590.
- 27) 片岡征二: 塑性と加工 47 (2006) p.569-573.
- 28) 片岡征二: 軽金属 55 (2005) p.39-46.
- 29) 玉置賢次, 片岡征二, 皆本鋼輝: 塑性と加工 48 (2007) p.930-934.
- 30) M. Mhadhbi and M. Driss: Brilliant Eng. 2 (2021) p.1-11
- 31) 連川卓弘, 中島雅文, 吉永日出男: 日本金属学会誌 58 (1994) p.994-1000.
- 32) 植松 敬三, 木枝 暢夫, 桜井 修, 水谷 惟恭, 加藤 誠軌: 窯業協會誌 91 (1983) p.487-491.
- 33) 国谷啓一, 荒川英夫, 金井恒行, 千葉秋雄: 日本金属学会誌 49 (1985) p.906-912.
- 34) 高橋渉, 岡田稔, 志田喜明, 桑山哲也, 阪上雅昭: まてりあ 34 (1995) p.620-622.
- 35) 日本金属学会編 (2004) 改訂 4 版金属データブック, 丸善出版.
- 36) C. Suryanarayana: Prog. Mater. Sci. 46 (2001) 1-184.
- 37) 大野卓哉, 久保田正広: 軽金属 59 (2009) p.659-665.
- 38) 大橋照男, 筒井信介: 紛体および粉末冶金 47 (2000) p.474-479.
- 39) 要田剛秀, 岡部卓治, 木戸光夫: 日本金属学会誌 68 (2004) p.503-506.
- 40) 橋本等, 孫正明: 日本金属学会誌 73 (2009) p.19-25.
- 41) 高橋輝男: 日本金属学会誌 59 (1995) p.244-250.
- 42) 荒川進, 畑山東明, 松木一弘, 柳沢平: 軽金属 49 (1999) p.193-198.
- 43) T. Hu, M. Yao, D. Hu, H. Gu and Y. Wang: J. Materiomics 5 (2019) p.670-678.
- 44) W. Tang, Z. Zheng, W. Wu, J. Lu, J. Liu and J. Wang: Mater. Chem. Phys. 99 (2006) p.144-149.
- 45) 安川晶子, 南雲道彦: 日本金属学会誌 63 (1999) p.822-827.
- 46) L. Takacs: Prog. Mater. Sci. 47(2002) 355-414.
- 47) L. Ye and M. Quan: Nanostructured Mater. 5 (1995) p.25-31.
- 48) 鰐川周治, 武田徹: 紛体および粉末冶金 36 (1989) p.672-676.
- 49) B. Lohse, A. Calka and D. Wexler: J. Alloy. Compd. 394 (2005) p.148-151.
- 50) 木村博: 金属 67 (1997) p.125-134.
- 51) 松木一弘, 柳沢平, 佐々木元: 紛体および粉末冶金 56 (2009) p.355-370.

- 52) 倉本英哲, 松木一弘, 柳沢平: 日本金属学会誌 6 (2002) p.621-626.
- 53) 松木一弘, 畑山東明, 柳沢平: 日本金属学会誌 7 (1995) p.740-745.
- 54) 松木一弘, 安保弘利, 崔龍範, 佐々木元, 倉本英哲, 隠岐貴史, 柳沢平: 紛体および粉末冶金 56 (2009) p.51-60.
- 55) L. Ding, D. Xiang, Y. Pan, T. Zhang, Z. Wu: J. Alloy. Compd. 661 (2016) p.136-140.
- 56) R. Gorle, V. K and S. Bakshi: Ceram. Int. 47 (2021) p.26134-26143.
- 57) L. Shi, J. Zhang, L. Wang, W. Jiang and L. Chen: J. Mater. Sci. Technol. 27 (2011) p.239-244.
- 58) X. Zhang, F. Song, Z. Wei, W. Yang and Z. Dai: Mater. Sci. Eng. A., 705 (2017), p.153-159.
- 59) M. Bai, R. Namus, Y. Xu, D. Guan, M. Rainforth and B. Inkson: Wear 432-433 (2019), p.202944.
- 60) 竹田修: 化学と教育 71 (2023) p.114-117.
- 61) 日本チタン協会編 (1992) チタンの加工技術, 日刊工業新聞社.
- 62) 道山泰宏: トライボロジスト 62 (2017) p.495-500.
- 63) H. Dong and T. Bell: Wear 238 (2000) p.131-137.
- 64) A. Yetim: Surf. Coat. Technol. 205 (2010) p.1757-1763.
- 65) 林知宏, 松浦清隆, 大野宗一: 軽金属 62 (2012) p.233-236.
- 66) 黒澤一吉, 平井英次, 松村由男, 氏平祐輔: 表面技術 46 (1995) p.547-552.
- 67) 屋敷貴司, 中山武典, 加藤淳: 鉄と鋼 81 (1995) p.1156-1161.
- 68) M. Thoma: Wear 162-164 (1993) p.1045-1047.
- 69) 塚原秀和, 南久, 増井清徳, 曾根匠, 出水敬: 電気加工学会誌 38 (2004) p.24-30.
- 70) G. Yumusak, A. Leyland and A. Matthews: Surf. Coat. Technol. 394 (2020) p.125545.

第2章

Ti-C 混合粉末のメカニカルアロイング／放電焼結法により
合成した TiC-Ti 複合材料のメカニカルアロイングによる構造制御

第 2 章 Ti-C 混合粉末のメカニカルアロイング／放電焼結法により 合成した TiC-Ti 複合材料のメカニカルアロイングによる構 造制御

2. 1 緒言

炭化物などのセラミックスを金属で結合した複合材料はサーメットと呼ばれ、耐摩耗材料や切削工具に広く使用されている。セラミックスと金属を人為的に組み合わせることで単体では得られない諸特性が作り出され、サーメット中のセラミックスの相割合を変えることによって硬さ、靱性などの特性が変化する。したがって、セラミックスの相割合は所望するサーメットの特性によって選択されるが、一般的には 70~90 vol%程度である¹⁾。開発しようとしている TiC-Ti 複合材料もセラミックスと金属の複合材料であり、サーメットの一種といえるため、TiC 相の割合が 70~90 vol%となるよう作製を試みる。

従来のサーメット製造では出発原料にセラミック粒子と金属粉末を用い、それらを混合して焼結することにより作製されている。そのため、金属相の分布が不均一で、セラミック粒子が直接接触した微細構造になりやすい。また、高い焼結温度を必要とするため焼結時に粒成長を起し、材料の機械的特性が低下してしまう。メカニカルアロイングは遊星型ボールミル等の装置を用いてナノスケールで材料を混合し、大きなひずみを導入するプロセスであり²⁻³⁾、このプロセスにより分散性が向上し、焼結温度が低下するためそれらの課題を克服できる。また、メカニカルアロイングでは化学反応が活性化されるため、これを利用して金属炭化物が元素混合粉末の断熱的ボールミリングによって直接合成されている⁴⁻⁵⁾。メカニカルアロイング粉末はプロセスの進行とともに徐々に作られる非平衡状態となるため、メカニカルアロイング段階における非平衡状態がその後の放電プラズマ焼結プロセスにおいてどのように微細構造が変化するかを調査する必要がある。

本章では、出発原料として Ti-C 混合粉末を用い、メカニカルアロイング／放電プラズマ焼結により TiC-Ti 複合材料を合成する。メカニカルアロイングにより粉末がどのような非平衡状態となり、またその後の焼結により微細構造がどのように変化するか調査した。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 メカニカルアロイング

Fig. 2-1 に示す市販の Ti 粉末（粒径 $<45\mu\text{m}$ 、酸素濃度 0.299 mass%、富士フィルム和光純薬株式会社）と C 粉末（平均粒径 $5\mu\text{m}$ 、株式会社高純度化学研究所）を用い、これらの粉末を C 粉末が 25 mol%となるよう混合した。この C 添加率は Ti-C 二元系状態図⁶⁾によると平衡状態で TiC:Ti=8:2 となることが予想される。混合粉末を Ar ガス雰囲気グローブボックス内で直径 10 mm のタングステンカーバイド製ボール 25 個とともに 80 ml のタングステンカーバイド製ボールに封入した。メカニカルアロイングは遊星型ボールミル（Fritsch 製 P-6）を用い、回転数 500 rpm で 0~36 ks 行った。

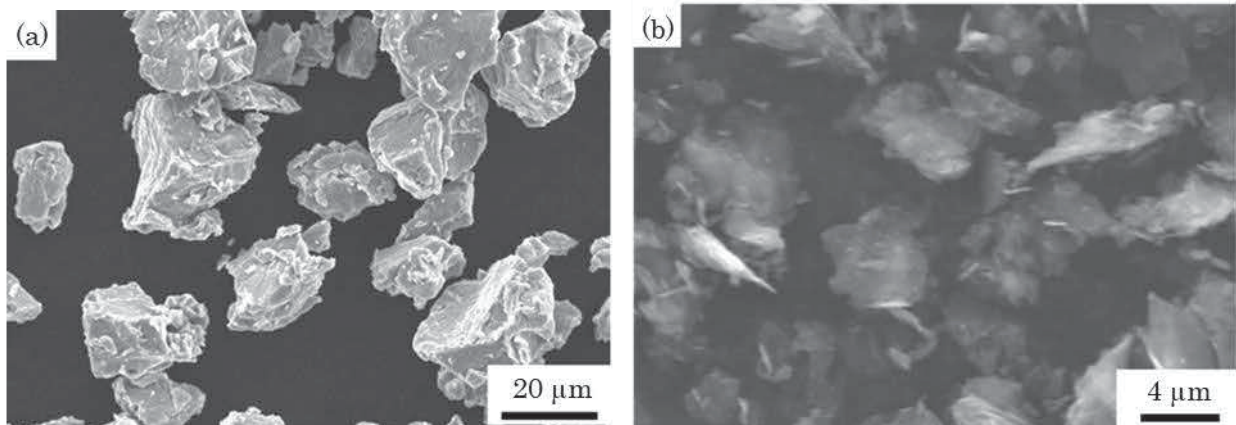


Fig. 2.1 SEM images of the (a) Ti powder and (b) C powder.

2. 2. 2 放電プラズマ焼結

メカニカルアロイング粉末はふるいにより $36\sim 90\mu\text{m}$ としたものを円筒状の内径 20 mm の黒鉛型に充填した。粉末と黒鉛型の間を反応を防ぐため、BN でコーティングされたグラファイトシートを粉末と黒鉛型の間に入れた。焼結は放電プラズマ焼結機（住友石炭鉱業製 DR. SINTER SPS-3.20MK-4）で真空下 1273 K を 300 s 保持することで行った。昇温速度は 1.68 K/s で、焼結プロセス中は粉末には 35 MPa の一軸圧力が加えられた。

2. 2. 3 材料特性

粉末の形態と微細構造は電解放出型走査電子顕微鏡（SEM；日立ハイテク製 SU-5000）で評価した。相の組成は管電圧 40 kV、管電流 40 mA、線源 Cu-K α 線を用いた X 線回折装置（XRD；リガク製 Ultima IV）により行った。メカニカルアロイング粉末の格子ひずみと結晶子サイズは Williamson-Hall 法⁷⁾を用いて XRD ピークから次のように推定した。

$$\beta \cos \theta = 0.9 \lambda / D + \varepsilon \sin \theta \quad (1)$$

ここで、 β は XRD ピークの半値幅、 θ は回折角、 λ は入射 X 線波長(m)、 D は結晶子サイズ(m)、 ε は格子ひずみである。XRD 分析結果を使用して、メカニカルアロイング中に形成された TiC 相の格子定数は Nelson-Riley 外挿関数⁸⁾を用いてフィッティングされ、これらの結果を $\theta = \pi/2$ に外挿することで推定された。メカニカルアロイング粉末は流量 200 ml/min の Ar 気流中で 20 K/min の加熱速度で示差走査熱量計（DSC；日立ハイテクサイエンス製 DSC6300）により熱分析を行った。

2. 3 実験結果および考察

2. 3. 1 Ti-C 混合粉末のメカニカルアロイング

Fig. 2-2 に Ti-C 混合粉末のメカニカルアロイング処理による XRD パターンの変化を示す。未処理粉末の XRD パターンには Ti 相と C 相の明確な回折ピークが認められる。3.6 ks 後、C 相の回折ピークは認められなくなり、Ti 相の回折ピークのブロード化がみられた。Ti 相の回折ピークはミリング時間が増加するにつれて強度が低下していった。一方、メカニカルアロイングの進行とともに幅広で小さい TiC のピークが現れ、その強度は増加した。Ti-C 混合粉末のメカニカルアロイングでは C 含有量が約 50 mol% (Ti/C 比が原子数比で Ti/C \approx 1) 付近のとき機械的に誘起された自己燃焼反応 (Mechanically-induced Self-propagating Reaction: MSR) が生じることが知られているが⁹⁾、今回実施した 25 mol% (Ti/C 比が原子数比で Ti/C = 3) では MSR は生じなかった。

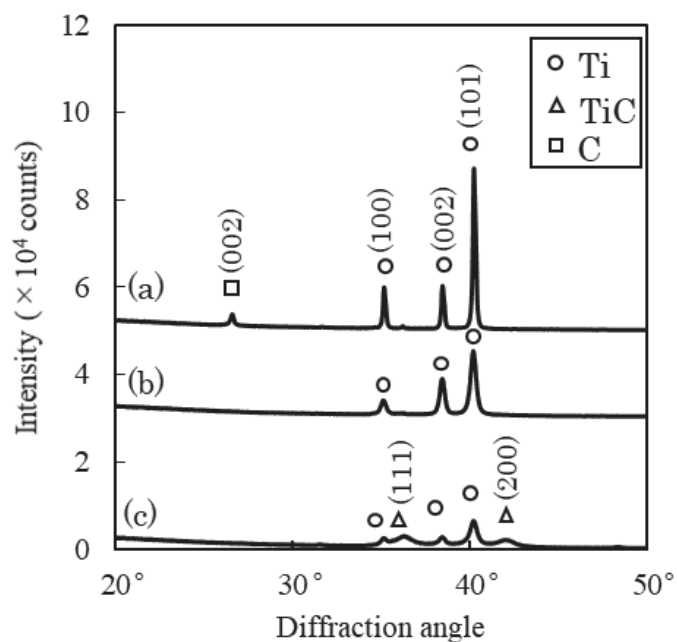


Fig. 2.2 XRD patterns of the powders milled for (a) 0 ks, (b) 3.6 ks, and (c) 36 ks.

Fig. 2-3 は粉末の SEM 写真（反射電子像）であり、様々なメカニカルアロイング段階での形態変化を示す。Fig. 2-3 (a)に示す 3.6 ks ミリング処理した粉末では Ti 粒子と C 粒子が明瞭に確認できる。Ti 粉末はやや平坦化しており、C 粉末と凝集している。C 粉末が確認できるにも関わらず XRD では C 相のピークが確認できなかったのは C 粉末が細かく粉砕され、Ti 粒子に閉じ込められているためと考えられる。10.8 ks ミリング処理した粉末は粉砕と溶接が繰り返され、Fig. 2-3 (b)に示すようにラメラ構造が形成された。36 ks ミリング後、Fig. 2-3 (c)に示すように Ti 相がさらに薄くなり層間間隔が狭くなったラメラ構造となっていた。

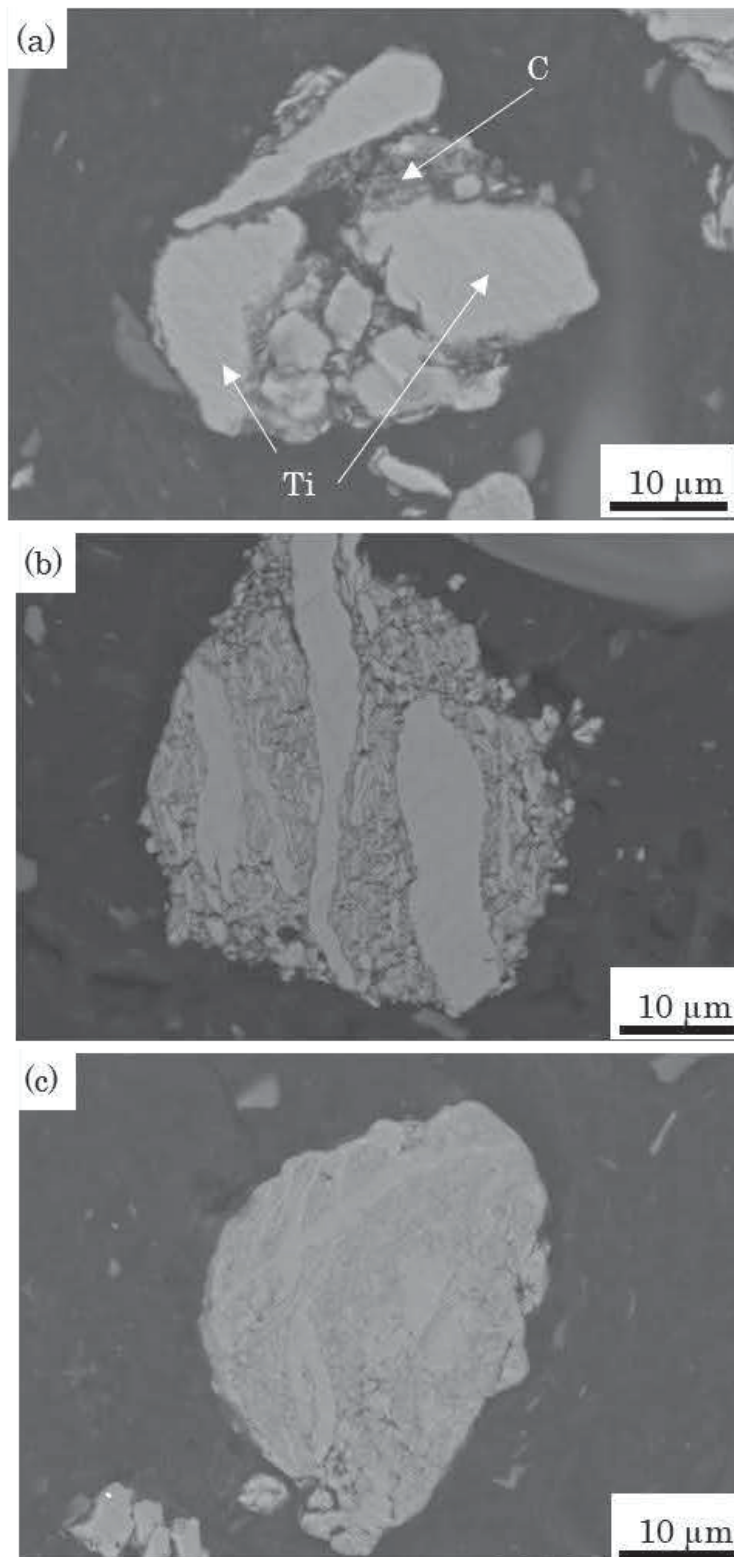


Fig. 2.3 Cross-sectional backscattered electron micrographs of the powders milled for (a) 3.6 ks, (b) 10.8 ks, and (c) 36 ks.

Fig. 2-4 にメカニカルアロイング粉末の Ti 相の格子ひずみと結晶子サイズを示す。格子ひずみは 3.6 ks のミリング後、0.027 %から 0.28 %に急激に増加し、その後、ミリング時間の増加とともに徐々に増加し、36 ks 後に 0.4 %に達した。Ti 相の結晶子サイズは最初の 3.6 ks のミリング後に 57 nm から 40 nm に急激に減少し、その後ミリング時間が長くなるにつれて徐々に減少した。

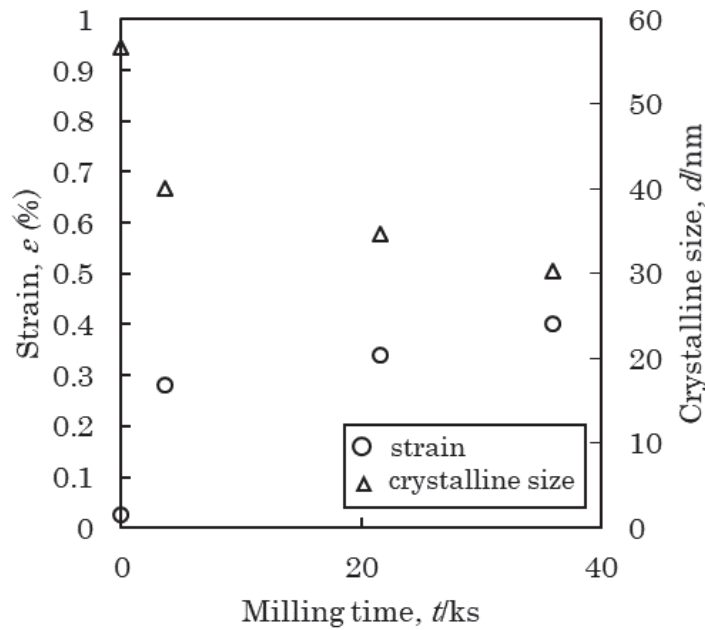


Fig. 2.4 Analyzed lattice strain and crystallite sizes of the powders milled for different times.

メカニカルアロイング粉末の DSC 結果を Fig. 2-5 に示す。未処理粉末の曲線にはピークが認められないが、3.6 ks および 36 ks ミリングした粉末の曲線には発熱ピークが認められた。3.6 ks ミリングした粉末の曲線では約 1100 K、36 ks ミリングした粉末では約 700 K で発熱ピークが認められた。発熱ピークが生じた温度を過ぎたところで DSC を中断し、取り出した粉末の XRD 結果からこの発熱は TiC の生成に対応していると考えられた。このことは、メカニカルアロイングが進行するにつれ TiC 合成に必要な温度が低下することを示している。

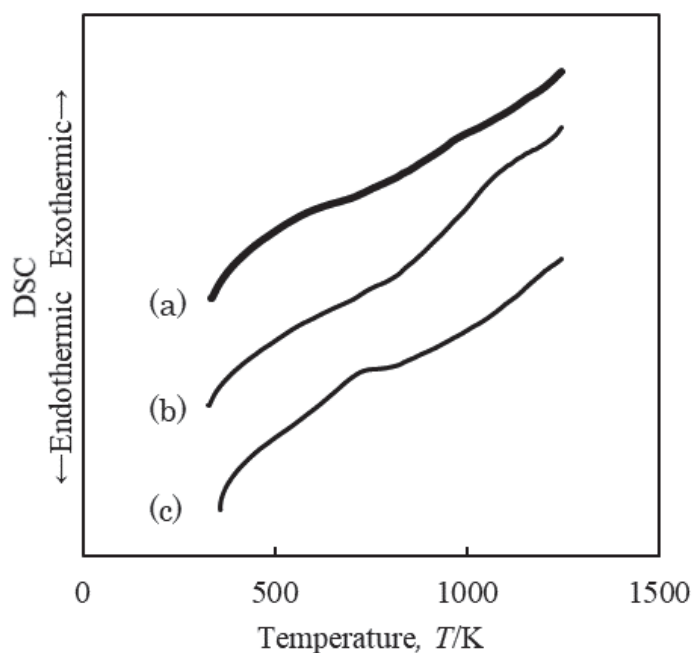


Fig. 2.5 DSC curves of the powders milled for (a) 0 ks, (b) 3.6 ks, and (c) 36 ks.

2. 3. 2 焼結体の特性

Fig. 2-6 は放電プラズマ焼結を行ったメカニカルアロイング粉末の XRD パターンを示す。ミリング未処理粉末を焼結したサンプルの XRD パターンには Ti 相、TiC 相、C 相に対応するピークが確認され、未反応の C が存在することがわかる。対照的に、メカニカルアロイング粉末を焼結したサンプルの XRD パターンには Ti 相と TiC 相のピークのみが確認された。Fig. 2-7 にミリング時間と焼結体中の TiC の格子定数との関係を示す。TiC の格子定数はミリング時間に関わらず 0.430 nm とほぼ一定の値を示した。TiC 相は幅広い化学量論組成をとり、格子定数の変化は化学組成の変化を示す¹⁰⁾。TiC_x の格子定数 a₀ は C/Ti 比 (x) によって 0.430 nm (x = 0.5) から 0.433 nm (x = 1) へ増加する。今回の合成された TiC は格子定数が 0.430 nm であったため C/Ti 比 (x) は 0.5 と推定された。

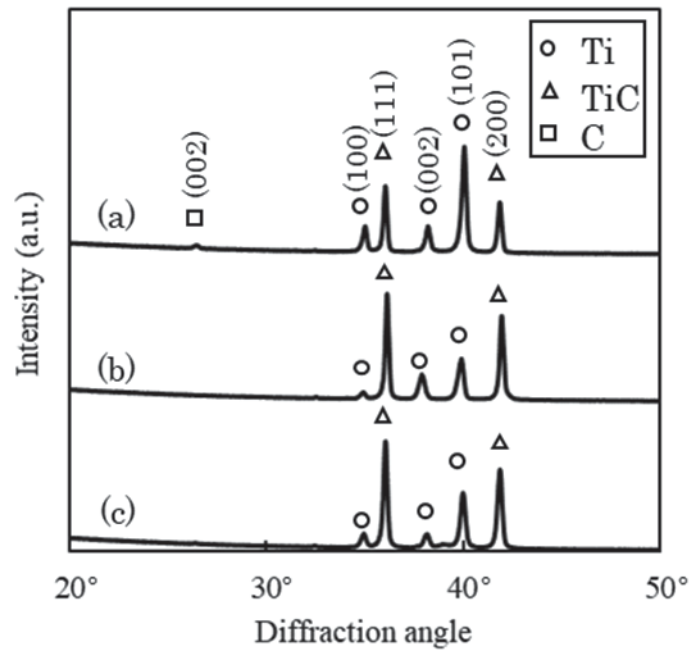


Fig. 2.6 XRD patterns of the sintered compacts derived from the powders milled for (a) 0 ks, (b) 3.6 ks, and (c) 36 ks.

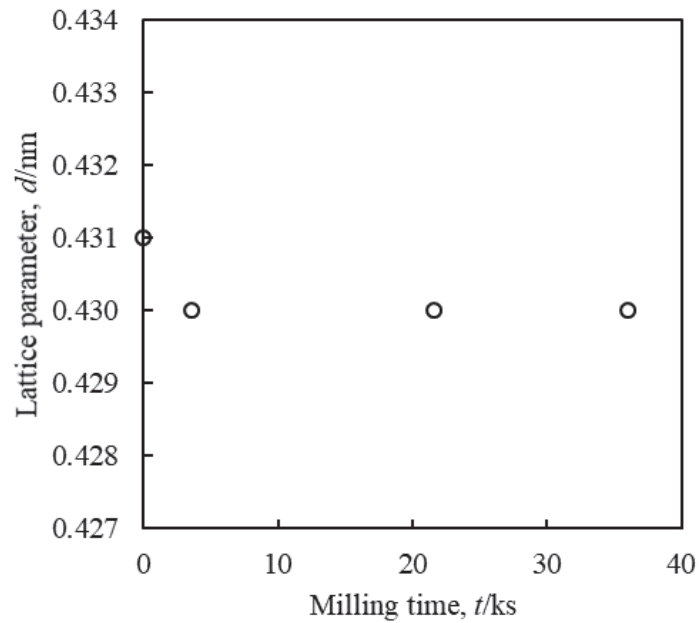


Fig. 2.7 Graph depicting the relationship between milling time and the lattice parameter of the sintered compacts.

Fig. 2-8 に焼結体の微細構造の SEM 写真（反射電子像）を示す。三つの異なる相が確認され、EDS 分析の結果から（1）空孔または C（黒い部分）、（2）Ti 相（明るいコントラスト部分）、および（3）TiC 相（暗いコントラスト部分）と特定された。Fig. 2-9 に示す画像解析により TiC 相の体積比を求めた結果から、ミリング未処理粉末の焼結体では体積比で約 50%の TiC が含まれていた。3.6 ks および 21.6 ks 以上のミリング粉末の焼結体では TiC 体積比はそれぞれ 67%と 80%に増加する。ミリング未処理の焼結体（Fig. 2-8 (a)）では Ti 相は粒径数十 μm 程度の等軸状で TiC 相はその周囲に分布しており、未反応の C が TiC 相内に分布していた。3.6 ks ミリング粉末の焼結体（Fig. 2-8 (b)）では依然として TiC 相内に未反応の C が観察され、Ti 相のサイズはあまり変化していないが平坦化していた。未反応の C は微かく分布していたため、XRD パターン（Fig. 2-6）で検出されなかったと考えられる。21.6 ks（Fig. 2-8 (c)）および 36 ks（Fig. 2-8 (d)）ミリング粉末の焼結体は微細な構造を示し、TiC 相の粒径はそれぞれ約 $2\mu\text{m}$ （Fig. 2-8 (e)）および $1\mu\text{m}$ （Fig. 2-8 (f)）であった。この結果はミリング時間を長くする TiC 粒子が小さくなり、より微細な構造が生成されることを示している。これらの結果からミリング時間の増加は Ti と C の反応を促進し、微細な組織となるため材料の機械的特性の向上に効果的であることが示唆される。

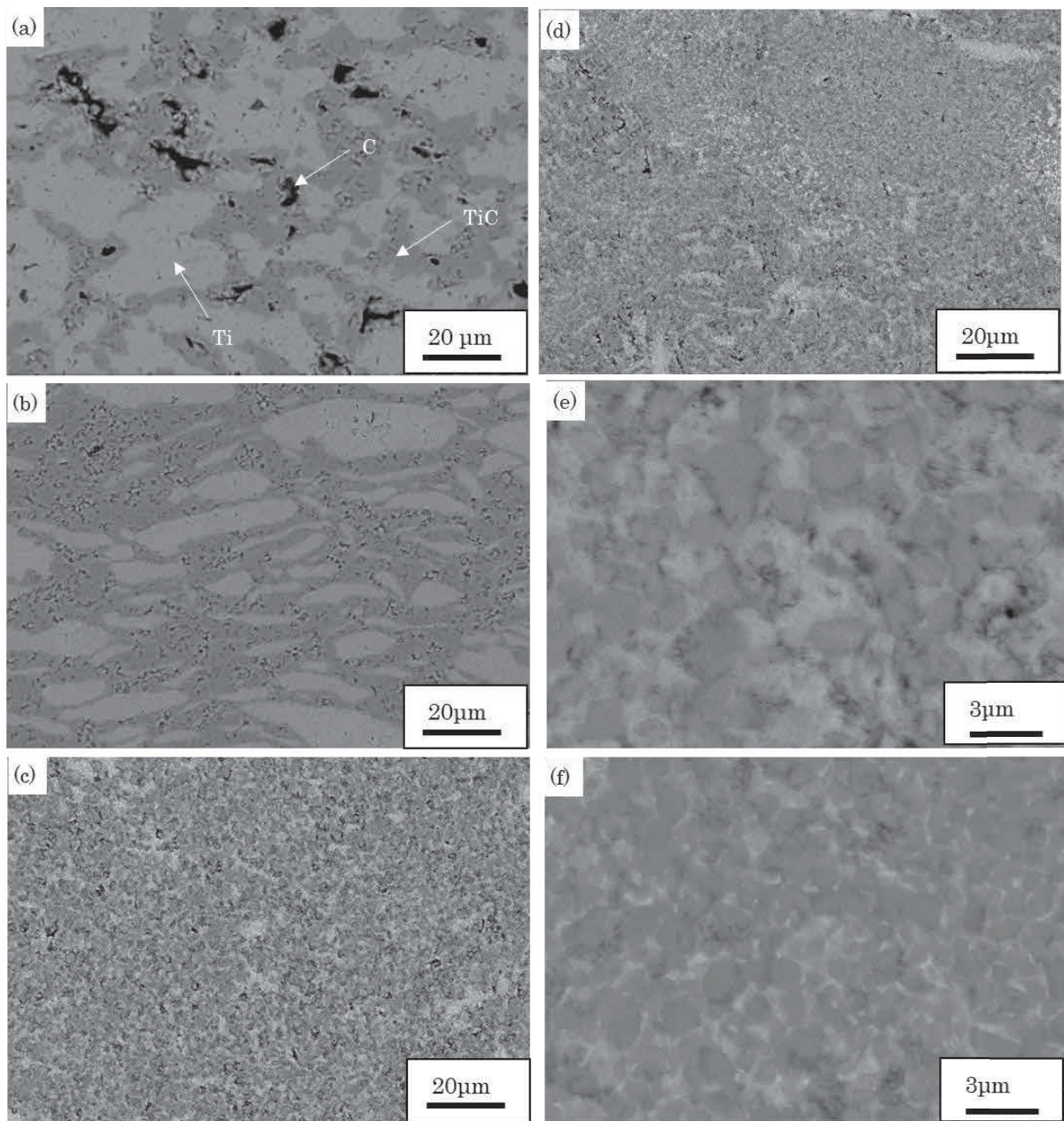


Fig. 2.8 Cross-sectional backscattered electron micrographs of the sintered compacts derived from the powders milled for (a) 0 ks, (b) 3.6 ks, (c) 21.6 ks, (d) 36 ks. High-magnification views of the samples milled for (e) 21.6 ks and (f) 36 ks.

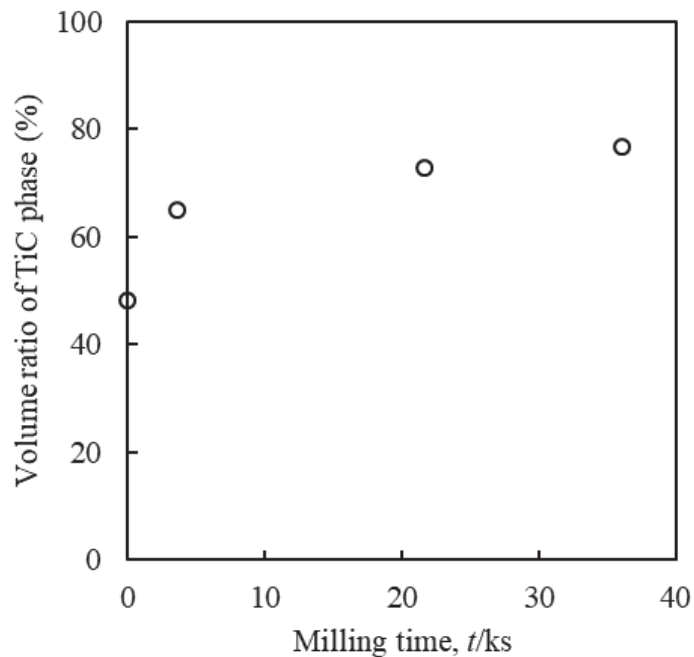


Fig. 2.9 Relationship the volume ratio of the TiC phase in the sintered compacts and milling time.

ミリング未処理粉末または短時間（3.6 ks）ミリング粉末の焼結中の微細構造形成プロセスにはいくつかの段階が含まれる。微細構造の変化過程の模式図を Fig. 2-10 (a)に示す。最初は Ti 相の周囲に存在する C が温度の上昇とともに Ti 中に拡散する。しかし、 α -Ti 中の C の拡散係数は小さく（600 K で約 $10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ ）¹¹⁾ 拡散速度が遅いため低温での拡散はほとんど生じない。 β 変態後、Ti 中の C の拡散係数は 1160 K で約 $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ¹²⁾ に大幅に増加する。そのため Ti への C の拡散と TiC の形成は主に β 変態後に生じる。ミリング未処理粉末の DSC 曲線に発熱ピークが認められなかったのは TiC の生成量が少なかったためと考えられる。3.6 ks ミリング粉末の DSC 曲線では β 変態温度である約 1100 K 付近で発熱ピークを示している。Ti 相の表面側では C 濃度が高く、C が Ti と反応して Ti 相の表面に TiC を形成する。その後、外側の C が新しく形成された TiC 層中を拡散し、Ti/TiC 界面まで移動し、拡散した C が Ti と反応することでさらに TiC を形成する。焼結前の Ti 粒子のサイズが大きいため焼結の間に C は TiC 層中を拡散し Ti 粒子の中心部まで到達できず、TiC 中に C が残り、Ti は大きな塊のまま残存する。3.6 ks ミリング粉末の焼結体で形成された TiC の量がミリング未処理粉末よりも多かったのは蓄積された格子ひずみと結晶子サイズの減少により粉末の反応性が向上したこと

に起因する。したがってメカニカルアロイングプロセスは焼結体の微細構造を形成する上で重要な役割を果たし、焼結中の拡散と TiC 形成に影響する。

長時間ミリング (21.6 ks および 36 ks) を行った粉末における焼結中の微細構造形成プロセスの概略図を Fig. 2-10 (b) に示す。Bhattacharya ら¹³⁾は転位の蓄積を考慮して拡散率を次のように計算した。

$$D = D_l \exp(-Q_l/RT) + \beta b^2 \rho D_c \exp(-Q_c/RT) \quad (2)$$

ここで D_l 、 D_c はそれぞれ材料の格子拡散定数とパイプ拡散定数 (m^2/s)、 Q_l と Q_c はそれぞれ格子拡散とパイプ拡散の活性化エネルギー (J/mol)、 b はバーガースベクトル、 ρ は転位密度、 β はパイプの有効断面積に関する係数を表す。式 (2) は転位密度、すなわち格子ひずみが増加すると拡散率が増加することを示している。また、結晶子サイズが拡散率に与える影響は次の式で表される¹⁴⁾。

$$D_{eff} = (1 - F)D_l + FD_b \quad (3)$$

ここで D_{eff} は有効拡散率 (m^2/s)、 F は拡散方向に垂直な平面における短絡経路 (粒界など) の面積分率、 D_b は粒界拡散率 (m^2/s) である。 D_b は通常 D_l より大きいため、結晶子サイズが小さくなると粒界の面積分率が増加するため D_{eff} は増加する。Fig. 2-4 はミリング時間が長くなるにつれ粉末内の格子ひずみが増加し、結晶子サイズが小さくなることを示している。その結果、メカニカルアロイング粉末は大きな拡散率を示す。ミリングされた粉末は Fig. 2-3 (c) に示すように層間間隔が著しく小さいラメラ構造を形成する。初期段階では薄い Ti 層の周囲に存在していた C は焼結温度の上昇につれて結晶粒界や格子欠陥などの拡散経路¹⁵⁾を通して Ti 中に拡散する。ミリング時間が長くなると結晶子サイズの減少および格子ひずみの増加が進行し、さらに Ti 層はより薄くなる。したがって C の拡散経路となる粒界と格子欠陥がさらに増加するため C が Ti 全体に均一に拡散しやすくなる。その後、拡散した C と Ti が反応し微細な TiC を形成する。Fig. 2-5 に示した DSC 結果では 36 ks ミリング粉末では約 700 K で TiC が形成されることを示している。

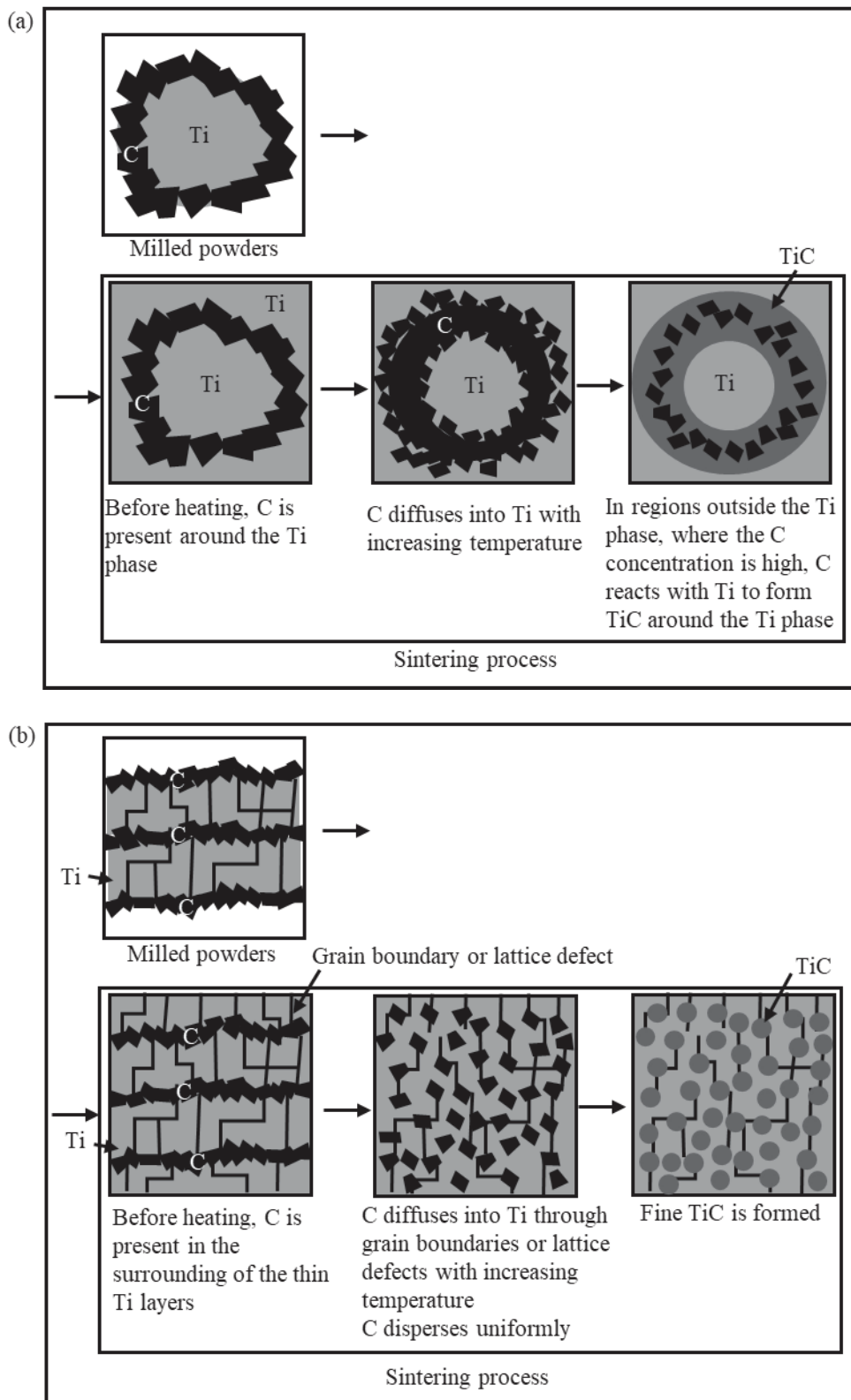


Fig. 2.10 Schematic of the microstructure evolution during the sintering of the powders milled for (a) short time (3.6 ks) and (b) long times (21.6 and 36 ks).

2.4 結言

Ti-25 mol%C 混合粉末を原料としてメカニカルアロイングと放電プラズマ焼結を組み合わせて TiC-Ti 複合材料を合成した。本章ではメカニカルアロイングにより Ti-25 mol%C 混合粉末がどのような非平衡状態となり、またその後に焼結することで微細構造がどのように変化したか評価することに焦点を当てた。研究結果から得られた主要な結論を以下にまとめる。

(1) Ti-25 mol%C 混合粉末ではミリング時間を 36 ks まで延長しても MSR は生じなかった。

(2) ミリング時間が長いほど粉末中の Ti 相の結晶子サイズが小さくなり、格子ひずみが増加し、Ti 中への C の拡散が促進される。また、ミリング時間が長くなるにつれて層間間隔の小さいラメラ構造となる。

(3) 焼結段階においてミリング時間が長い粉末ほど Ti 中への C の拡散が促進されるため低温で TiC が合成された。具体的には 3.6 ks ミリング粉末では約 1100 K で、36 ks ミリング粉末では約 700 K で TiC が形成できた。

(4) ミリング時間が短いと焼結体中に数十 μm オーダーの大きな Ti 相が形成され、未反応の C が複合材料内に残った。21.6 ks 以上のミリングで平均粒子サイズが 1~2 μm の TiC 相が微細に分散した TiC-Ti 複合材料が合成された。

(5) ミリング時間が長いほど焼結体中の TiC 相の割合は高くなり、ミリング未処理粉末の焼結体では体積比で約 50%であったが、3.6 ks および 21.6 ks 以上のミリング粉末の焼結体ではそれぞれ 67%と 80%に増加した。

これらの結果は複合材料の微細構造を改良し、機械的特性を向上させるためのメカニカルアロイングプロセスの有効性を示している。

2. 5 参考文献

- 1) H.Hosokawa, K. Kato, K. Shimojima and A. Matsumoto: Journal of JSTP 53 (2012) p.874-878.
- 2) C. Suryanarayana: Prog. Mater. Sci. 46 (2001) p.1-184.
- 3) T. Ohno and M. Kubota: J. JILM 59 (2009) p.659-665.
- 4) L. Takacs: Prog. Mater. Sci. 47(2002) p.355-414.
- 5) G. Liu, J. Li and K. Chen: Int. J. Refract. Hard Met. 39 (2013) p.90-102.
- 6) P. Xiao and B. Derby: Acta Mater. 44 (1996) p.307-314.
- 7) G. K. Williamson and W. H. Hall: Acta Metal. 1 (1953) p.22-31.
- 8) J. B. Nelson and D. P. Riley: Proc. Phys. Soc. 57 (1945) p.160-177.
- 9) B. H. Lohse, A. Calka and D. Wexler: J. Alloy. Compd. 394 (2005) p.148-151.
- 10) I. Chuev and D. Kovalev: Mater. Chem. Phys. 283 (2022) p.126025.
- 11) L. Scotti and A. Mottura: J. Chem. Phys. 144 (2016) p.084701.
- 12) H. Nakajima and M. Koiwa: ISIJ Int. 31 (1991) p.757-766.
- 13) A. K. Bhattacharya and E. Arzt: Scr. Metall. Mater. 27 (1992) p.635-639.
- 14) H. V. Atkinson and B. A. Rickinson: The Adam Hilger Series on New Manufacturing Processes and Materials, J. Wood, Adam Hilger, Bristol, (1991) p.34-38.
- 15) H. Mehrer: Diffusion in Solids. Trans. S. Fujikawa. (Maruzen Publishing Co., Ltd. 2012) p.561-636.

第 3 章

Ti-C 混合粉末のメカニカルアロイング／放電焼結法により
合成した TiC-Ti 複合材料の特性に及ぼす C 添加率の影響

第 3 章 Ti-C 混合粉末のメカニカルアロイング／放電焼結法により 合成した TiC-Ti 複合材料の微細構造に及ぼす C 添加率の影 響

3. 1 緒言

サーメットや超硬合金は高硬度物質である炭化物などのセラミックスを結合材である金属で結合した複合材料であり、セラミックスと金属を人為的に組み合わせることで単体では得られない諸特性が作り出される。これらの材料においてセラミックスと結合金属の配合比は諸特性にもっとも本質的な影響を及ぼす。

メカニカルアロイングプロセスでは遷移金属の炭化物が常温においてその場合成される場合がある¹⁻²⁾。その際の反応は次の二つの反応経路を取り、(1)炭化物の急速な爆発反応による直接合成 (MSR) が起こる場合、および (2) 漸進的な固相拡散による直接合成あるいは、その反応途中の未反応部分を含む微細な混合粉末を熱処理することによる炭化物の合成が起こる場合、に分けられ、Ti-C 系では Ti と C の混合比によって合成反応の反応経路が異なるという報告³⁾がある。TiC 相の割合が 70~90 vol%となるような TiC-Ti 複合材料を合成する場合、Ti と C の混合比をそれに応じて変える必要があり、その際に Ti-C 混合粉末がどちらの反応経路を取り、その後の放電プラズマ焼結プロセスにおいてどのように構造が変化するかを調査する必要がある。

前章ではメカニカルアロイングの処理時間を変えることによる構造制御を検討したが、本章では原料の組成比を変えることによる構造制御を試みる。出発原料の組成比を変えた Ti-C 混合粉末を用い、メカニカルアロイング／放電プラズマ焼結により TiC-Ti 複合材料を合成する際、MSR 発生の有無が Ti-C 混合粉末の合金化過程、焼結後の TiC-Ti 複合材料の微細構造に及ぼす影響を調査した。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 メカニカルアロイング

市販の Ti 粉末 (粒径 < 45 μ m、酸素濃度 0.299 mass%、富士フィルム和光純薬株式会社) と C 粉末 (平均粒径 5 μ m、株式会社高純度化学研究所) を用い、これらの粉末を

C 粉末が 22、25、28、および 32 mol%となるよう混合した。TiC の組成範囲は報告により異なり、Ti-C 二元系状態図もさまざまである⁴⁶⁾。これらの C 添加率では平衡状態で TiC:Ti = 9:1 ~ 7:3 の範囲で変化することが予想される。混合粉末を Ar ガス雰囲気グローブボックス内で直径 10 mm のタングステンカーバイド製ボール 25 個とともに 80 ml のタングステンカーバイド製ボールに封入した。メカニカルアロイングは遊星型ボールミル (Fritsch 製 P-6) を用い、回転数 500 rpm で行った。処理時間は後述の X 線回折の結果から C 添加率 28 および 32 mol%において MSR が生じたと判断された 10.8 ks で行った。

3. 2. 2 放電プラズマ焼結

メカニカルアロイング粉末はふるいにより 36~90 μm としたものを円筒状の内径 20 mm の黒鉛型に充填した。粉末と黒鉛型の間を反応を防ぐため、BN でコーティングされたグラファイトシートを粉末と黒鉛型の間に入れた。焼結は放電プラズマ焼結機 (住友石炭鉱業製 DR. SINTER SPS-3.20MK-4) で真空下 1273 K を 300 s 保持することで行った。昇温速度は 1.68 K/s で、焼結プロセス中は粉末には 35 MPa の一軸圧力が加えられた。

3. 2. 3 材料特性

粉末の形態と微細構造は電解放出型走査電子顕微鏡 (SEM; 日立ハイテック製 SU-5000) で評価した。相の組成は管電圧 40 kV、管電流 40 mA、線源 Cu-K α 線を用いた X 線回折装置 (XRD; リガク製 Ultima IV) により行った。メカニカルアロイング粉末中の相の定量分析は相対強度法⁷⁾により行った。TiC 相と Ti 相の分率は次の式で表される。

$$V_{Ti}/V_{TiC} = I_{(hkl)Ti}/I_{(hkl)TiC} \cdot R_{TiC}/R_{Ti} \quad (1)$$

ここで、 V は体積分率、 I は (hkl) ピーク強度、 R は相に依存する定数である。ピーク強度は Ti については (101) の最も強いピークを、TiC については構造は立方晶 Fm3m であると仮定し、(200) の最も強いピークで計算した。 R は Ti の場合は 1.82 [ICSD: 00-005-0682]、TiC の場合は 4.15 [ICSD: 01-089-3828] をそれぞれ用いた。メカニカルアロイング粉末は流量 200ml/min の Ar 気流中で 20 K/min の加熱速度で示差走査熱量計 (DSC; 日立ハイ

テクサイエンス製 DSC6300) により熱分析を行った。

3. 3 実験結果および考察

3. 3. 1 Ti-C 混合粉末のメカニカルアロイング

Fig. 3-1 にメカニカルアロイング粉末の XRD 結果を示す。すべての C 添加率で C ピークは消失し、Ti および TiC のピークが確認された。20 mol% C および 25 mol% C では TiC ピークは非常に小さかった。

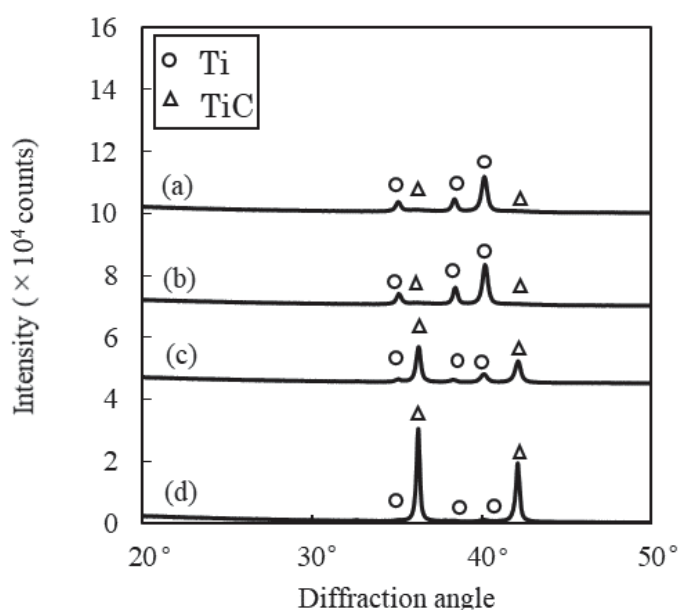


Fig. 3.1 XRD patterns of the milled powders prepared using (a) 20, (b) 25, (c) 28 and 32 mol% C.

Fig. 3-2 にメカニカルアロイング粉末の断面 SEM 写真を示す。20 mol% C および 25 mol% C のメカニカルアロイング粉末は同じような形態を示し、同様に 28 mol% C および 32 mol% C のメカニカルアロイング粉末も同じような形態を示していた。Fig. 3-1 に示すように 20 mol% C のメカニカルアロイング粉末は主に延性材料である Ti で構成されているためミリングを行うことでラメラ構造となった。20 mol% C および 25 mol% C のメカニカルアロイング粉末の XRD および EDS 分析から Fig. 3-2 (a) の平坦な部分は Ti 相であり、それを取り囲む部分は Ti と C の混合相となっていた。XRD パターンの Ti ピ

ークはメカニカルアロイング前よりもブロードになり、Cピークは消失した。これはメカニカルアロイングによって Ti 相のひずみ増加、結晶子サイズの減少が生じ、C が非晶質化したことを示唆している。メカニカルアロイングでは C 粉末はより細かい粒子となり Ti 粒子は塑性変形、粉碎、溶接の繰り返しが生じた。微細な C 粒子は Ti の間に閉じ込められ密接な接触を生じ Ti 中に C が固溶し Ti (C)が形成されたと考えられる。Fig. 3-1 で Ti のピークが低角側にシフトしており、C が Ti に固溶したことを示している。メカニカルアロイングが進むにつれて内部応力とエネルギーが増加し、それらがある値に達すると Ti (C)から TiC への変化が徐々に生じる⁸⁾。一方、28 mol%C および 32 mol%C のメカニカルアロイング粉末は Fig. 3-1 に示すように主に脆性材料である TiC で構成されている。ボールの衝撃によって粉末が粉碎されて細かい粒子となり、Fig. 3-2 (b)に示すようにそれらが凝集した形態を示した。Fig. 3-3 は TiC の体積比とミリング時間の関係を示している。20 mol%C および 25 mol%C の場合、ミリング時間を 36 ks まで延長しても TiC 量は徐々に合成されているが、28 mol%C および 32 mol%C の場合、7.2 ks から 10.8 ks の間で TiC 量が急激に増加している。これは 28 mol%C および 32 mol%C でのミリング中に機械的に誘起された自己燃焼反応 (Mechanically-induced Self-propagating Reaction: MSR)⁹⁾が生じたことを示唆している。20 mol%C および 28 mol%C メカニカルアロイング粉末の DSC 曲線を Fig. 3-4 に示す。20 mol%C メカニカルアロイング粉末の DSC 曲線は約 700 K で発熱ピークを示した。DSC を 973 K で中断した後、取り出した粉末の XRD 結果からこの発熱は TiC の生成に対応していると考えられた。一方、28 mol%C メカニカルアロイング粉末ではミリング段階ですでに TiC が合成されているため DSC 曲線に発熱ピークは観察されなかった。

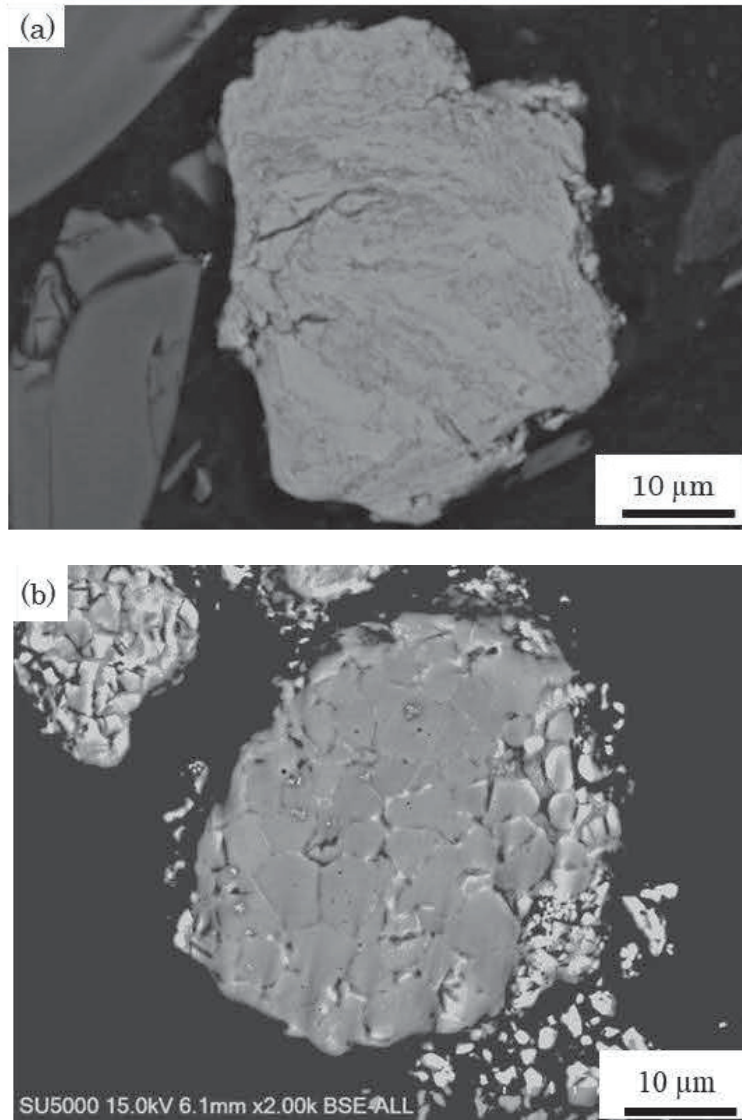


Fig. 3.2 Cross-sectional SEM images of the milled powders prepared using (a) 20 and (b) 28mol% C.

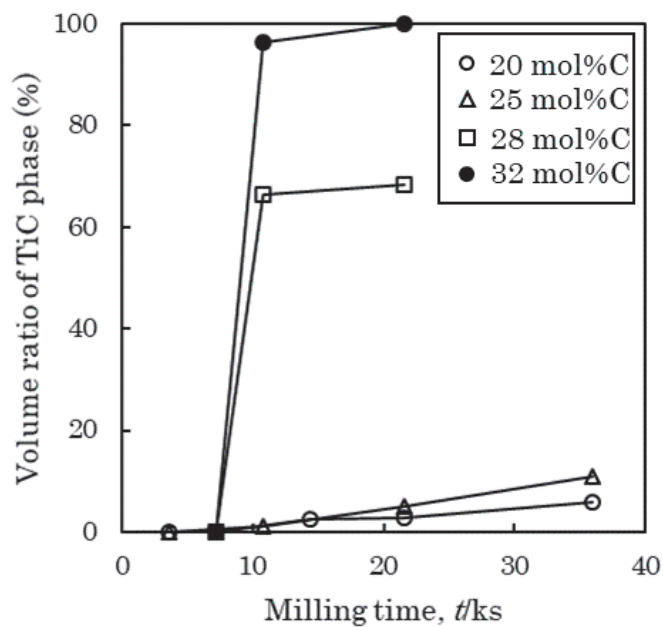


Fig. 3.3 Volume ratio of the TiC phase in the milled powders.

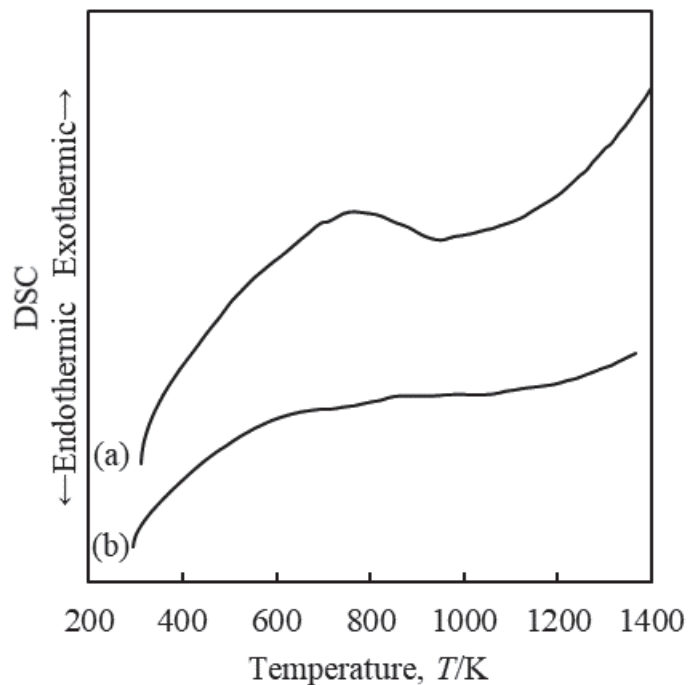


Fig. 3.4 DSC curves of the milled powders prepared using (a) 20 and (b) 28 mol% C.

3. 3. 2 メカニカルアロイング粉末の焼結と焼結体の特性

メカニカルアロイング粉末の放電プラズマ焼結における収縮量と型温度との関係を Fig. 3-5 に示す。20 mol% C メカニカルアロイング粉末は約 400 K から収縮し始め、1100 K で収縮が止まった。放電プラズマ焼結では型温度とサンプル温度の間にわずかに差があり、実際のサンプル温度は型温度よりも 50~100 K 高いと報告されている¹⁰⁾。したがって収縮が始まった温度は約 500 K であると考えられる。Fig. 3-4 は 20 mol% C メカニカルアロイング粉末の発熱反応が約 500 K で始まったことを示し、DSC 結果に基づいて急速な収縮は TiC 合成に起因することが分かった。一方、28 mol% C メカニカルアロイング粉末ではミリング段階ですでに TiC が合成されており、収縮開始温度は 700 K と高く、1200 K 以降は収縮が見られなかった。

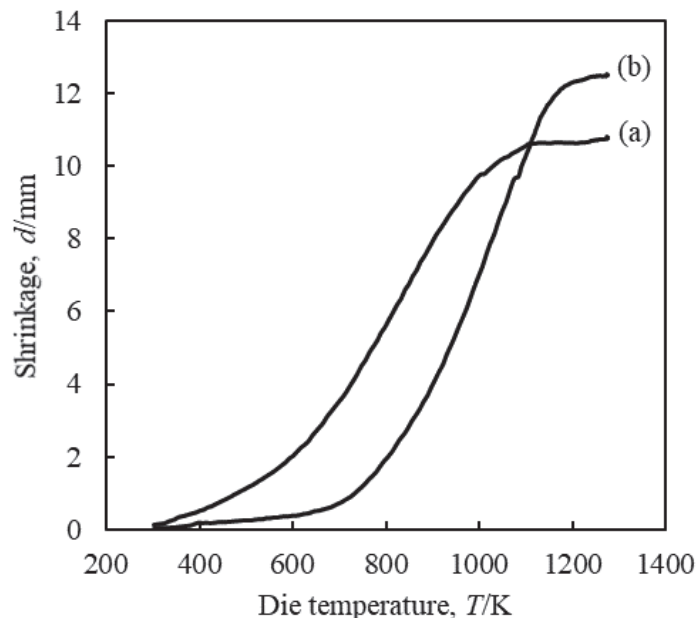


Fig. 3.5 Shrinkage upon spark plasma sintering of the milled powders prepared using (a) 20 and (b) 28 mol% C.

相対密度は Fig. 3-6 に示すように 20 mol% C と 25 mol% C はそれぞれ 96% と 95% と高く、28 mol% C と 32 mol% C ではそれぞれ 94% と 93% と低く、C 添加率が高くなるほど低くなっていた。Ti は TiC よりも塑性変形し易く焼結温度も低いため、TiC よりも密化しやすい。後述の Fig. 3-9 に示すように構成相に占める Ti 相の割合が高い C 含有量の少ない粉末ほど焼結体の密度が高くなったと考えられる。

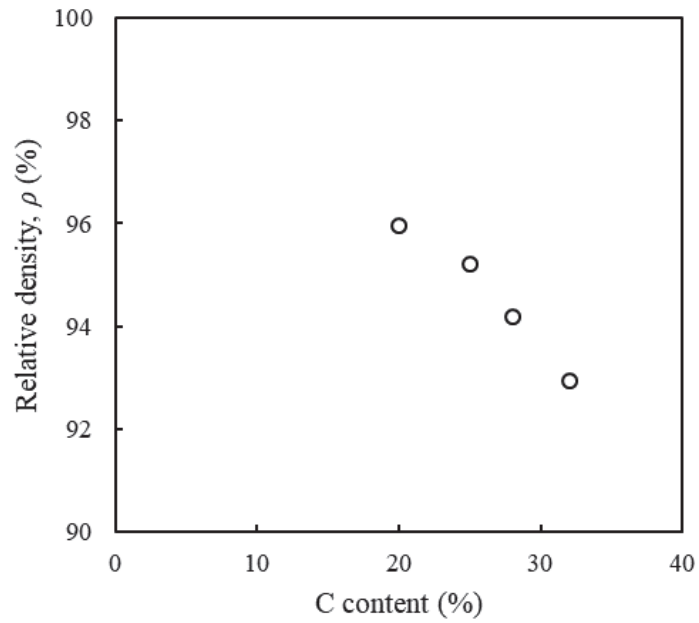


Fig. 3.6 Relative density of the sintered compacts as a function of the C content.

焼結体の XRD パターン (Fig. 3-7) はすべてのサンプルが Ti 相と TiC 相で構成されていることを示唆している。

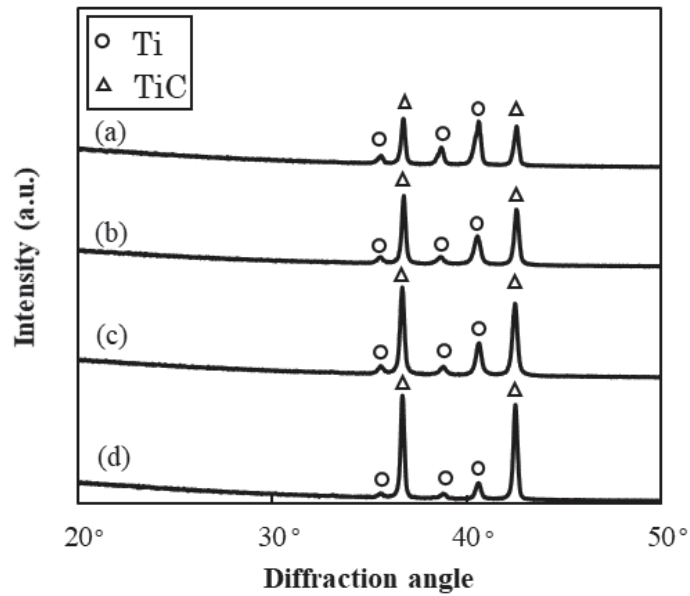


Fig. 3.7 XRD patterns of the sintered compacts prepared using (a) 20, (b) 25, (c) 28 and (d) 32 mol% C.

Fig. 3-8 に焼結体の微細構造の SEM 写真（反射電子像）を示す。明るいコントラスト部分は Ti 相に対応し、暗いコントラスト部分は TiC 相に対応する。20 mol%C および 25 mol%C メカニカルアロイング粉末の焼結体の微細構造は同じような形態を示しており、同様に 28 mol%C および 32 mol%C メカニカルアロイング粉末の焼結体の微細構造は同じような形態を示していた。Fig. 3-8 (a)に示すように 20 mol%C メカニカルアロイング粉末の焼結体の場合、Ti 相は約数十 μm の大きさの扁平粒子として分散していた。TiC 相は Ti 相の周囲に連なって分布している。

20 mol%C メカニカルアロイング粉末の放電プラズマ焼結中の TiC 燃焼合成は次のように起こったと推定される。温度が上昇するにつれ扁平化した Ti 相の周囲に存在する C が近くの Ti と反応して TiC が形成された。その結果、扁平化した Ti 相の表面側に TiC 層が形成された。また、未反応の C が TiC 層内を拡散し、Ti/TiC 界面で Ti と反応して TiC が形成された。このように扁平化した Ti 粒子の外側から内側に向かって浸食していくように TiC 相が合成された。

一方、28 mol%C メカニカルアロイング粉末の焼結体では Fig. 3-8 (b)および(c)に示すように粒径が 3 μm 以下の微細な TiC 粒子が Ti 中に均一に分散した微細組織が得られた。ミリング段階で MSR により TiC が急速に合成され TiC が大半を占める脆性な粉末となった後、その後も継続されるミリング処理においてボールの衝撃により微細に粉碎され続ける。ミリング後、放電プラズマ焼結により短時間焼結することで微細な TiC 粒子が均一に分散した組織となったと考えられる。32 mol%C メカニカルアロイング粉末の焼結体も同様の微細組織であったが、TiC 相の含有量が多く、TiC 粒子が接触している個所が多かった。

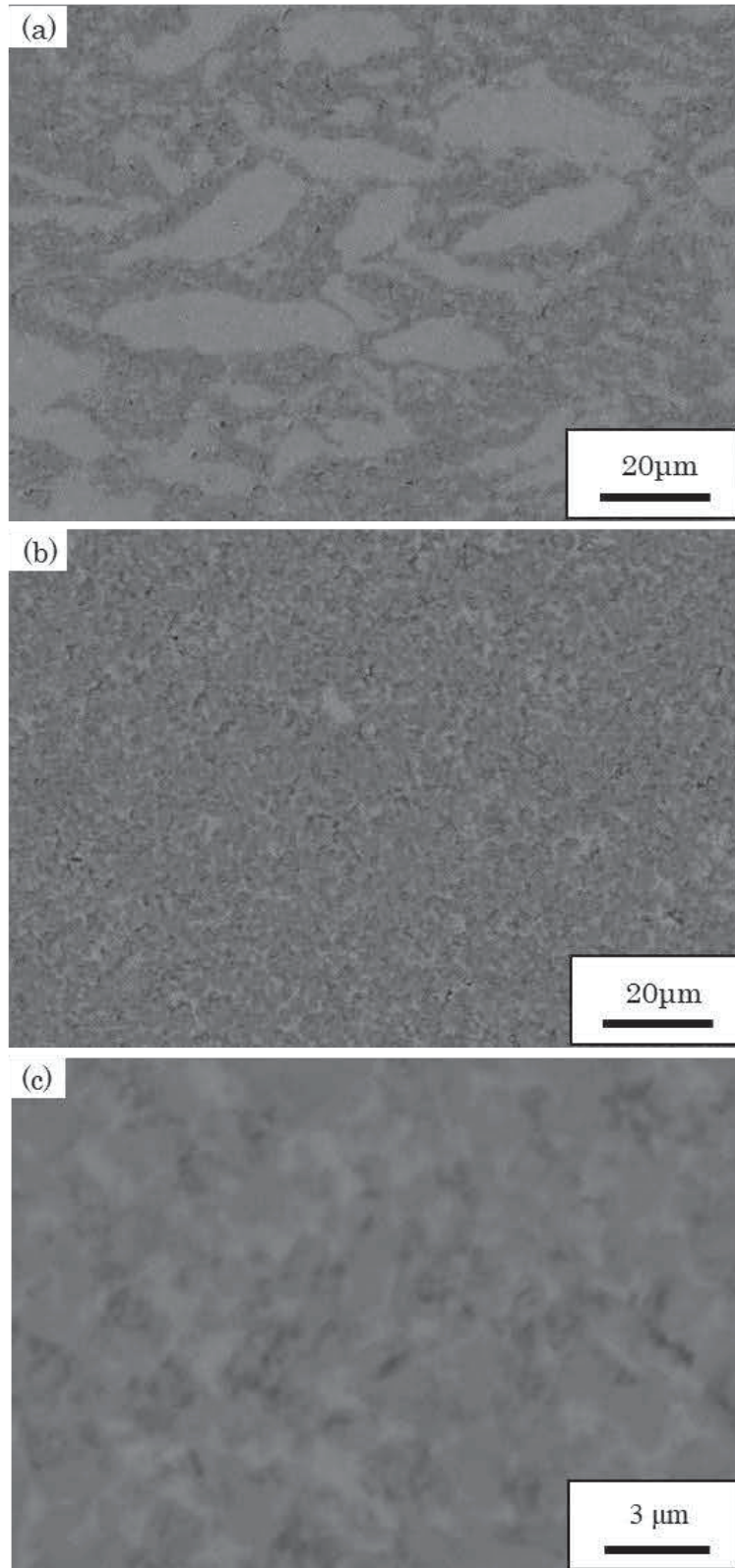


Fig. 3.8 Cross-sectional backscattered electron micrographs of sintered compacts prepared using (a) 20 and (b) 28 mol% C. High-magnification views of the samples prepared using (c) 28 mol% C.

Fig. 3-9 には画像解析により TiC 相の割合を求めた結果を示し、C 添加率の増加とともに TiC 相の割合が増加していることがみてとれる。C 添加率 20 mol% では 56%、32 mol% では 94% 程度であった。

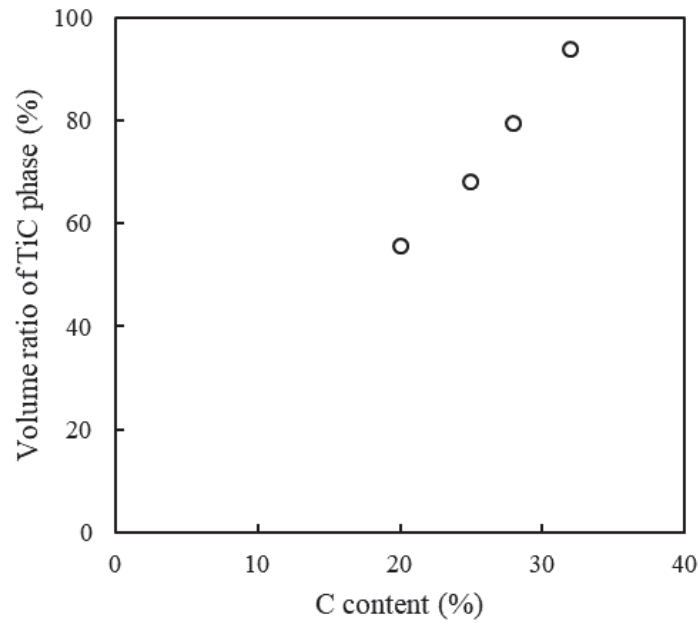


Fig. 3.9 Relationship between the volume ratio of the TiC phase of the sintered compacts and the C content.

3. 4 結言

本章では出発原料に組成比を変えた Ti-C 混合粉末を用い、メカニカルアロイング／放電プラズマ焼結により TiC-Ti 複合材料を合成する際、MSR 発生の有無が Ti-C 混合粉末の合金化過程、焼結後の TiC-Ti 複合材料の微細構造に及ぼす影響を評価することに焦点を当てた。研究結果から得られた主要な結論を以下にまとめる。

(1) C 添加率が 20 mol% および 25 mol% の場合、MSR は生じず、ミリング中に TiC が徐々に合成された。28 mol% および 32 mol% の場合、MSR によって TiC が急速に合成された。

(2) C 添加率が 20 mol% および 25 mol% の場合、粉末は主に延性材料である Ti で構成されるためラメラ構造となり、28 mol% および 32 mol% の場合、粉末は主に脆性材料である TiC で構成されるため細かい粒子が凝集した形態となった。

(3) ミリング中に MSR が生じなかった Ti-20 mol%C 粉末は焼結中、約 500 K で TiC が合成され始め、その際に生じる発熱反応に起因し収縮し始める温度が低く、焼結体の相対密度は 96 % と高かった。一方、ミリング中に MSR が生じた Ti-28 mol%C 粉末はミリング段階ですでに TiC が合成されているため焼結段階で発熱反応が生じず、収縮開始温度が 700 K と高くなり、焼結体の密度は 94 % と低かった。

(4) 1273 K の放電プラズマ焼結後、20 mol%C および 25 mol%C メカニカルアロイング粉末の焼結体では Ti 相は微細に分散されておらず、約数十 μm の大きさの扁平粒子として分散していた。

28 mol%C および 32 mol%C の焼結体では粒径が 3 μm 以下の微細な TiC 粒子が Ti 中に均一に分散していた。

(5) C 添加率の増加とともに TiC 相の割合は高くなり、20 mol% では体積比で約 56%、32 mol% では 94% 程度であった。

3. 5 参考文献

- 1) C. Suryanarayana: Prog. Mater. Sci. 46 (2001) 1-184.
- 2) L. Takacs: Prog. Mater. Sci. 47(2002) 355-414.
- 3) B. Lohse, A. Calka and D Wexler: J. Alloy. Compd. 394 (2005) p.148-151.
- 4) P. Xiao and B. Derby: Acta Mater. 44 (1996) p.307-314.
- 5) K. Frisk: Comput. Coupling of phase Diagrams and Thermochemistry: 27 (2003) p.367-373.
- 6) 長崎誠三, 平林眞: (2001) 二元合金状態図集, アグネ技術センター.
- 7) F. Chung and R. Scott: J. Appl. Crystallogr. 6 (1973) p.225-230.
- 8) H. Jia, Z. Zhang, Z. Qi, G. Liu and X. Bian: J. Alloy. Compd. 472 (2009) p.97-103.
- 9) L. Takacs: J. Solid State Chem. 125 (1996) p.75-84.
- 10) A. Sugiyama, K. Kobayashi, K. Ozaki, T. Nishio and A. Matsumoto: J. Japan Inst. Metals 62 (1998) p.1082-1087.

第4章

Ti-C 混合粉末のメカニカルアロイング／放電焼結法により
合成した TiC-Ti 複合材料の機械的特性

第 4 章 Ti-C 混合粉末のメカニカルアロイング／放電焼結法により 合成した TiC-Ti 複合材料の機械的特性

4. 1 緒言

サーメットや超硬合金はセラミックスと金属を人為的に組み合わせた材料であり、これらの材料においてセラミックスと結合金属の配合比やセラミックス粒子径は機械的特性に多大な影響を及ぼす。本研究の目的は TiC-Ti 複合材料を塑性加工用工具として適用することであり、塑性加工工具に求められる特性として重要なのは硬さと靱性である¹⁻²⁾。工具の硬さは摩耗に、靱性は寿命に影響するため、硬さと靱性を兼ね備えた材料とする必要があるが、これらは相反する特性であり両立することが難しい。

これまで述べてきたように、Ti-C 混合粉末のメカニカルアロイング／放電プラズマ焼結により TiC-Ti 複合材料を in-situ 合成する際、メカニカルアロイング段階の非平衡状態および C 添加率の違いにより微細構造が大きく異なるが、その際にどのような機械的特性となるかは明らかになっていない。

本章では、Ti-C 混合粉末のメカニカルアロイング／放電プラズマ焼結により TiC-Ti 複合材料を合成する際、メカニカルアロイング段階での非平衡状態および C 添加率が TiC-Ti 複合材料の機械的特性に及ぼす影響を調査した。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 メカニカルアロイング

市販の Ti 粉末（粒径 <45 μ m、酸素濃度 0.299 mass%、富士フィルム和光純薬株式会社）と C 粉末（平均粒径 5 μ m、株式会社高純度化学研究所）を用い、これらの粉末を C 粉末が 22、25、28、および 32 mol%となるよう混合した。混合粉末を Ar ガス雰囲気グローブボックス内で直径 10 mm のタングステンカーバイド製ボール 25 個とともに 80 ml のタングステンカーバイド製ボールに封入した。メカニカルアロイングは遊星型ボールミル（Fritsch 製 P-6）を用い、回転数 500 rpm で 10.8 ks 行った。C 添加率が 25 mol%のものについては同回転数で 0~36 ks 行った。

4. 2. 2 放電プラズマ焼結

メカニカルアロイング粉末はふるいにより 36~90 μm としたものを円筒状の内径 20 mm の黒鉛型に充填した。抗折力を測定するサンプルを作製する際は 25×8 mm の貫通穴の空いた円筒状の黒鉛型を用いた。粉末と黒鉛型の間の反応を防ぐため、BN でコーティングされたグラファイトシートを粉末と黒鉛型の間に挿入した。焼結は放電プラズマ焼結機（住友石炭鉱業製 DR. SINTER SPS-3.20MK-4）で真空下 1273 K を 300 s 保持することで行った。昇温速度は 1.68 K/s で、焼結プロセス中は粉末には 35 MPa の一軸圧力が加えられた。

4. 2. 3 材料特性

サンプルの硬さはマイクロビッカース硬さ試験機（ミットヨ製 HM-220D）を用いて 10 s の一定接触時間で 4.9 N の荷重で測定した。ビッカース圧痕は電解放出型走査電子顕微鏡（SEM；日立ハイテク製 SU-5000）で観察した。抗折力は焼結体をワイヤーカット放電加工で長さ 25 mm、幅 8 mm、厚さ 2 mm のサイズとし、面取りを施してから万能材料試験機（島津製作所製 AG-100KNG）を用いてスパン長さ 20 mm、クロスヘッド速度 0.05 mm/s で 3 点曲げ試験を行い、次の式から抗折力 σ を求めた。

$$\sigma = 3PL/2bh^2 \quad (1)$$

ここで P は最大荷重 (N)、 L はスパン長さ (mm)、 b および h は試験片の幅 (mm) および厚さ (mm) である。

4. 3 実験結果および考察

4. 3. 1 焼結体の機械的特性

種々の条件で作製した TiC-Ti 複合材料の微細組織はこれまでに述べたものと同様であるためここでは省略する。

Fig. 4-1 に 25mol% C の焼結体のミリング時間とビッカース硬さの関係を示す。ここでのエラーバーは標準偏差である。ミリング未処理粉末の焼結体のビッカース硬さは約 400 Hv である。3.6 ks ミリング粉末の焼結体は今回のサンプルの中で最も高い硬さを示し、930 Hv となったが標準偏差も最も大きい。ミリング時間 21.6 ks 以降のミリング粉

末の焼結体では 690 Hv とほぼ一定の値となり標準偏差は小さくなった。21.6 および 36 ks のような微細な組織では不均一な大きさや分布の粒子が少なくなり、材料全体の特性が均一化したため硬さの標準偏差が小さくなったと考えられる。抗折力についてはビッカース硬さと逆の傾向を示し、21.6 ks で約 800 MPa と最も高い値となった。

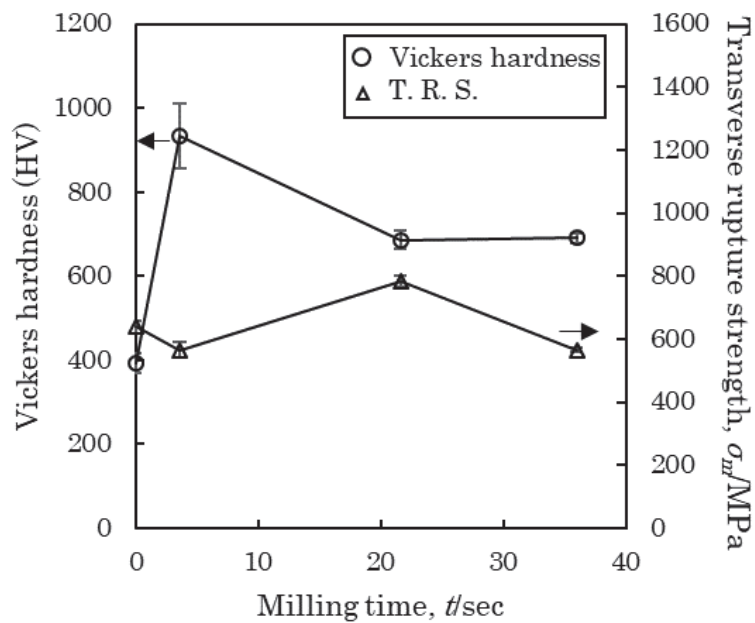


Fig. 4.1 Relationship between Vickers hardness and milling time.

Fig. 4-2 にミリング時間 10.8 ks で合成した TiC-Ti 複合材料の C 添加率とビッカース硬さおよび抗折力の関係を示す。ビッカース硬さは C 添加率とともに最初は増加したが、28 mol%では 850 Hv と低い値となった。抗折力についてはビッカース硬さと逆の傾向を示し、C 添加率とともに最初は減少したが、28 mol%で約 790 MPa と最も高い値となった。

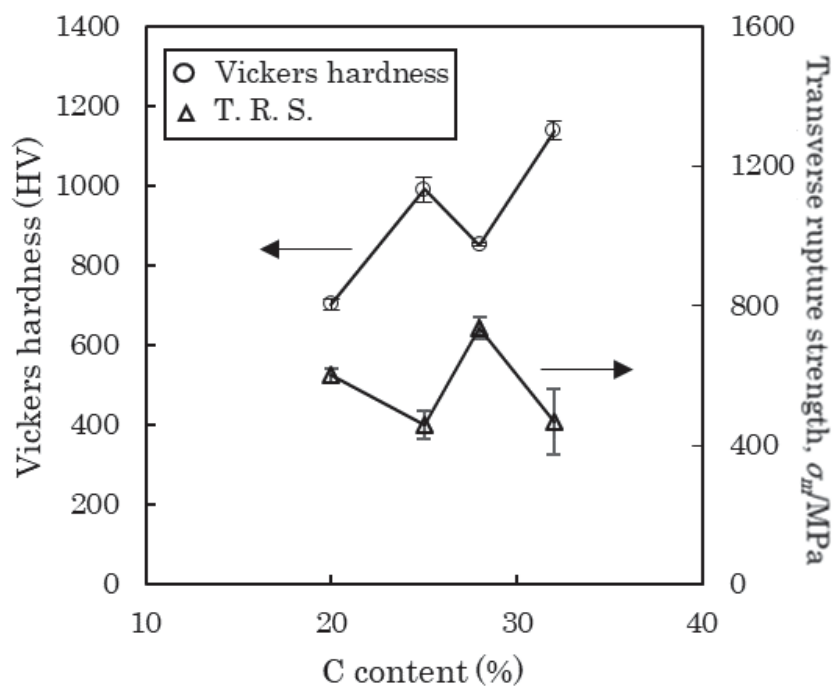


Fig. 4.2 Relation of Vickers hardness and transverse rupture strength with the C content.

3点曲げ試験により得られた 25、28、32 mol% C のミリング時間 10.8 ks で合成した TiC-Ti 複合材料の曲げ応力ひずみ線図を Fig. 4-3 に示す。硬さの高い値を示していた 32 mol% C および 25 mol% C は破断に至るまでのひずみが 0.4 % 程度と小さく、最大荷重に至るまでの傾きが急峻であり、脆性的な挙動を示している。一方、硬さが低い値を示した 28 mol% C では破断に至るまでのひずみが約 0.7 % と最も大きく、最大荷重に至るまでの傾きが最も緩やかであり比較的延性的な挙動を示した。サンプルに同じ荷重を加えた際の変形量は 32 mol% C および 25 mol% C の方が 28 mol% C よりも小さくなるため、前者の方が硬さは高くなったと考えられる。

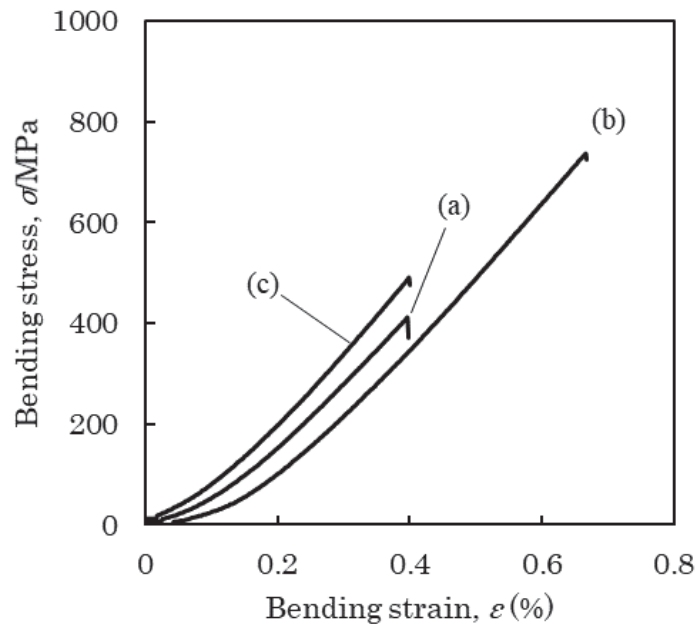


Fig. 4-3 Bending stress-strain curve of (a) 25 mol% C, (b) 28 mol% C and (c) 32 mol% C.

25、28、32 mol% C のミリング時間 10.8 ks で合成した TiC-Ti 複合材料の圧痕の SEM 写真を Fig. 4-4 に示す。ビッカース硬さが比較的高い値を示した 25 mol% C (Fig. 4-4 (a)) および 32 mol% C (Fig. 4-4 (c)) の圧痕には亀裂が観察されたが低い値を示した 28 mol% C (Fig. 4-4 (b)) では観察されず、硬さが高いサンプルは破壊靱性が低いことがわかる。Ti 相が微細に分散されておらず、約数十 μm の大きさの粒子として分散していたサンプル (25 mol% C のミリング時間 0~10.8 ks および 20 および 25 mol% C のミリング時間 10.8 ks) ではサンプル中に硬くて脆い TiC 相が連なって分布しており、TiC 相が骨格の役割を担っている。25 mol% C の 10.8 ks ミリングした粉末を焼結したサンプルの圧痕を Fig. 4-5 に示す。今回実施した試験力においてビッカース圧痕の対角線長さは 20~50 μm 程度であり、侵入した圧子は TiC 相と Ti 相の両方で受けており、Ti よりも硬さが高く、連なって分布した TiC が主に荷重を負担していると考えられる。また、Ti 相の割合が少なく TiC 粒子同士の接触が多く見られたサンプル (25 mol% C のミリング時間 36 ks および 32 mol% C のミリング時間 10.8 ks) についても TiC 相が主に荷重を負担していると考えられる。一方、TiC 相が微細に分散し、その隙間に Ti 相が分布した組織となったサンプル (25 mol% C のミリング時間 21.6 ks および 28 mol% C のミリング時間 10.8 ks) では Ti 相も荷重を負担し、Ti 相が塑性変形したためクラックが認められなかったと考えられる。

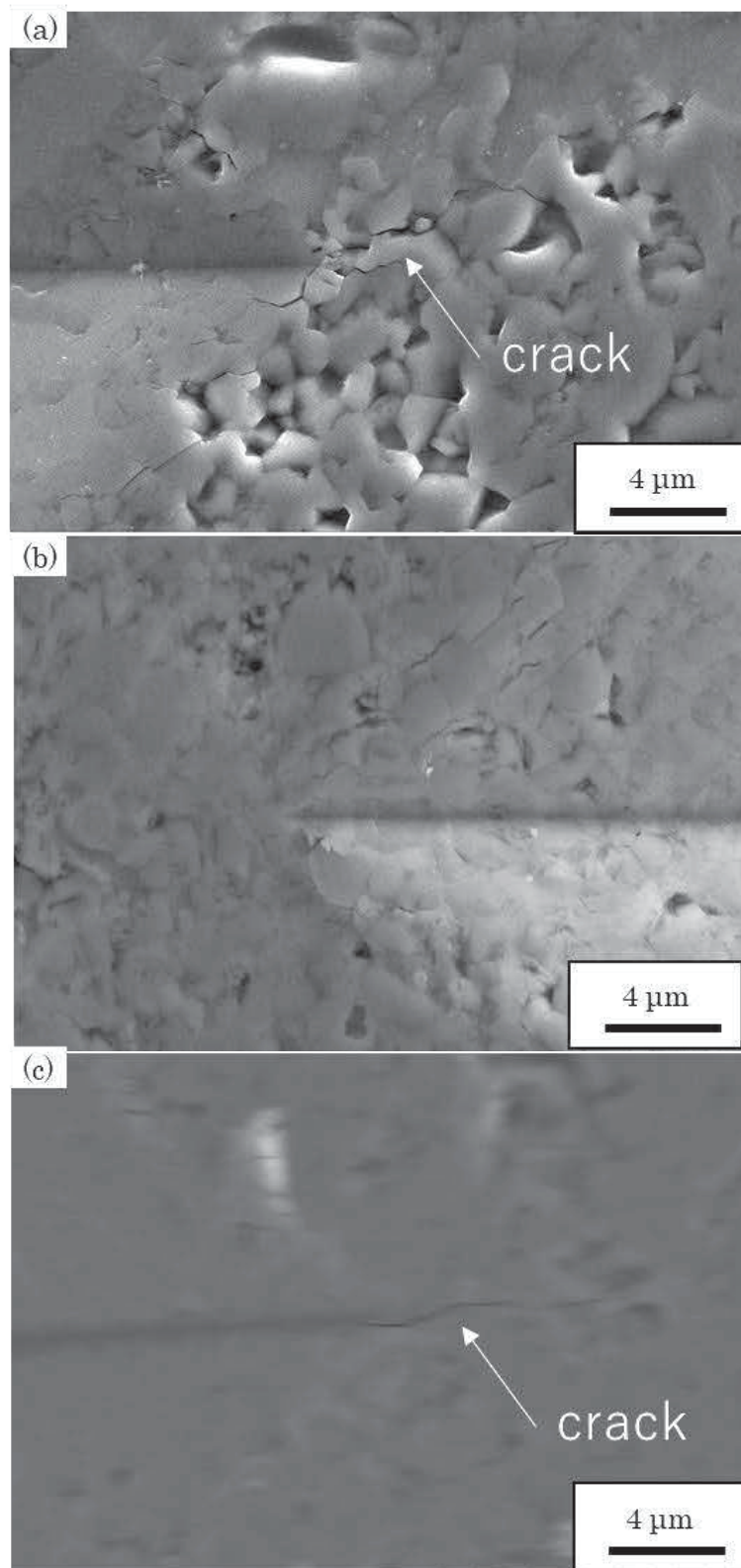


Fig. 4.4 SEM images of the indentation of (a) 25 mol% C, (b) 28 mol% C and (c) 32 mol% C.

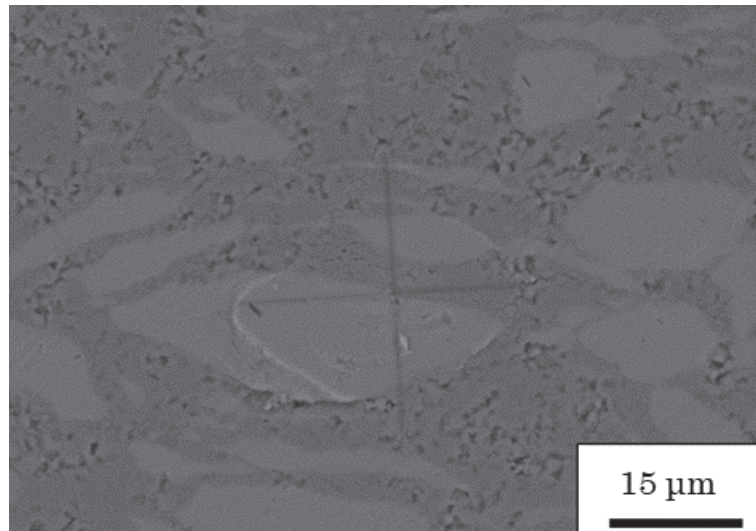


Fig. 4.5 SEM images of the indentation of 25 mol% C.

超合金やサーメットは硬質粒子を金属で結合したものであり、超合金の抗折力については Gurland らが硬質粒子の粒子径と結合相割合で定まる平均自由行路との関係で整理している^{3,4)}。平均自由行路は硬質粒子径が大きい、または結合相割合が多いと大きくなる。Gurland 理論では、抗折力が最大となる所定の平均自由行路が存在し、ピークより平均自由行路が大きい側では金属材料系と言われる分散強化の理論から説明され、 λ が小さくなるほど抗折力が向上し、小さい側では脆性材料で言われている次の式で表される Orowan の破壊の式から説明され、 λ が大きくなるほど抗折力が向上する。

$$\sigma \cong \{E(W + \gamma)/C\}^{1/2} \quad (2)$$

ここで σ は試片の破壊強度、 γ はクラック表面の表面エネルギー、 E は試片の弾性率、 W は塑性的表面仕事、 C は臨界クラック長さの1/2である。

韌性の低い TiC 相が連なって形成されたサンプル (C 添加率 25 mol% でミリング時間 0 ~ 10.8 ks および C 添加率 20 mol% でミリング時間 10.8 ks) や Ti 相の割合が少なく TiC 粒子同士が多く接触しているサンプル (32 mol% C のミリング時間 10.8 ks) は平均自由行路による整理ができないが、微細な TiC 粒子が Ti 中に均一に分散した微細組織が得られた3つのサンプル (C 添加率 25 mol% でミリング時間 21.6 および 36 ks、28 mol% C のミリング時間 10.8 ks) について平均自由行路と抗折力との関係を Fig. 4-6 に示す。なお、平均自由行路 λ は次の式から求めた⁵⁾。

$$\lambda = 2/3 \cdot \{f/(1-f)\} \cdot d \quad (3)$$

ここで f は結合相である Ti 相の体積割合、 d は硬質粒子である TiC の粒子径である。もし抗折力のピークが $\lambda=0.2\sim 0.5$ の範囲にあるのであれば C 添加率 25 mol% でミリング時間 21.6 ks および C 添加率 28 mol% でミリング時間 10.8 ks のものは粒子分散強化によりクラックの進展が分散した TiC 粒子によって妨げられることで靱性が増加していると考えられ、これらより λ を小さくすることで抗折力が向上することが期待される。抗折力のピークが $\lambda > 0.5$ より大きい場合にあるとすると、 λ を 0.5 より大きくすることでマイクロな塑性を生じさせ応力集中を緩和することができ、さらに抗折強度が向上できる可能性がある。しかし、現段階で詳細な考察をするのには問題があり、今後の課題としたい。

TiC 粒子が微細 C 添加率 25mol%C で 21.6 ks ミリングした粉末と 28 mol%C で 10.8 ks ミリングした粉末を放電プラズマ焼結して作製した TiC-Ti 複合材料は TiC-Ni 系サーメット⁶⁻⁷⁾と同等の硬さと抗折力を示した。

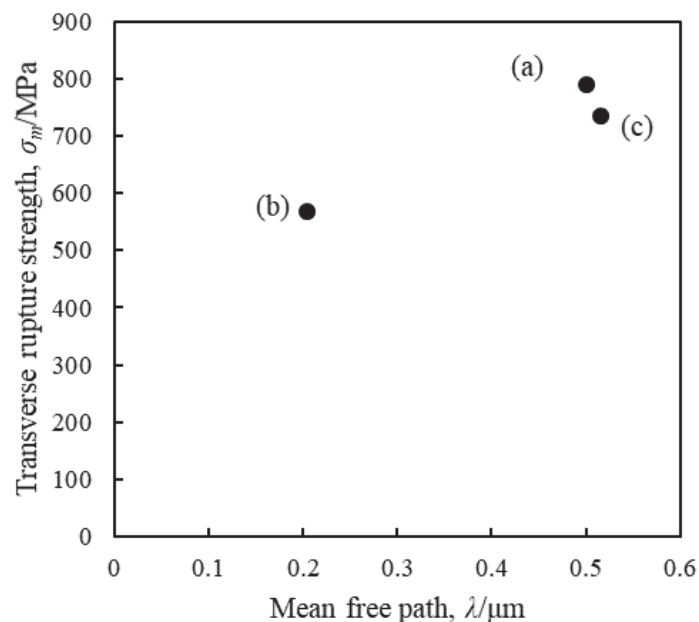


Fig. 4.6 Relationship between mean free path and transverse rupture strength of (a) 25 mol%C, 21.6 ks, (b) 25 mol%C, 36 ks and (c) 28 mol%C, 10.8 ks.

4.4 結言

Ti-C 混合粉末を原料としてメカニカルアロイングと放電プラズマ焼結を組み合わせ TiC-Ti 複合材料を合成した。本章ではメカニカルアロイング段階の非平衡状態および C 添加率を変えて合成した TiC-Ti 複合材料の硬さと抗折力を評価した。研究結果から得られた主要な結論を以下にまとめる。

(1) C 添加率 25 mol% の 21.6 ks ミリングした粉末を放電プラズマ焼結した TiC-Ti 複合材料はビッカース硬さが約 690 Hv、抗折力が 790 MPa を示し、TiC-Ni 系サーメットと同等の硬さと抗折力を示した。

(2) C 添加率 28 mol% の 10.8 ks ミリングした粉末を放電プラズマ焼結した TiC-Ti 複合材料はビッカース硬さが約 850 Hv、抗折力が 730 MPa を示し、TiC-Ni 系サーメットと同等の硬さと抗折力を示した。

これらの結果はメカニカルアロイング段階の非平衡状態および C 添加率を調整することで複合材料の硬さと靱性を兼ね備えた TiC-Ti 複合材料を合成することができることを示している。

4.5 参考文献

- 1) 日本塑性加工学会編 (2007) 塑性加工入門, コロナ社.
- 2) 日本塑性加工学会編 (2018) 鍛造－目指すは高機能ネットシェイパー, コロナ社.
- 3) J. Gurland: Trans. Met. Soc. AIME 227 (1963) p.1146-1150.
- 4) 原昭夫: 精密機械 31 (1965) p.917-925.
- 5) H. Suzuki and T. Tanase: J. Japan Inst. Metals 40 (1976) p.726-732.
- 6) H. Suzuki and T. Yamamoto: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy 15 (1968) p.68-71.
- 7) M. Sugiyama and H. Suzuki: J. Japan Inst. Metals 24 (1960) p.689-692.

第 5 章

TiC-Ti 複合材料の酸化／浸炭処理による耐摩耗性の改善効果

第5章 TiC-Ti 複合材料の酸化／浸炭処理による耐摩耗性の改善効果

5. 1 緒言

第1章でも触れたが、金属プレス加工などの塑性加工において、金型の摩耗や凝着を抑えるために潤滑剤を使用することが一般的である。しかし、潤滑剤を使用することで加工後に洗浄除去が必要といったコスト的な問題や、潤滑剤処分時に二酸化炭素が発生するといった環境的な問題が生じており、潤滑剤の使用量削減を目的としたセミドライプレス加工、ドライプレス加工の実現が要望されている。

セミドライプレス加工／ドライプレス加工を実現するため、トライボロジー特性に優れた TiC を用いた型材料の開発を目指し、第2～4章で述べたように Ti-C 混合粉末を原料としてメカニカルアロイングと放電プラズマ焼結を組み合わせ TiC-Ti 複合材料を合成した。その結果、TiC を Ti と複合化することで TiC の欠点である靱性の低さを改善し、TiC-Ni サーメットと同等の硬さ、抗折力を持つ複合材料が作製できたことは前章で述べた。

本章では TiC-Ti 複合材料の耐凝着性、特に複合材料表面に存在する Ti 相の耐凝着性を改善するため二つの表面処理について検討する。一つ目の方法は熱酸化による TiO_2 皮膜の形成であり、これは Dong らの研究¹⁻²⁾により Ti とその合金の摩擦摩耗特性を向上させることが報告されている。二つ目は浸炭処理による TiC 層の形成である。浸炭処理は主に鉄鋼材料の耐摩耗性を向上させることを目的とし広く使用されている表面処理方法である³⁻⁶⁾。Ti についても同様の効果が認められることが林らにより報告されている⁷⁾。これらのプロセスを TiC-Ti 複合材料に適用する際、所望する表面改質層を形成させるために処理条件を調整する必要がある。

本章の目的は TiC-Ti 複合材料の酸化／浸炭挙動を調べ、所望の表面改質層を形成するための処理条件を決定した。続いて、TiC-Ti 複合材料の酸化／浸炭処理が耐摩耗性に与える影響を調べた。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 TiC-Ti 複合材料の合成

本研究では市販の Ti 粉末（粒径 < 45 μm 、酸素濃度 0.299 mass%、富士フィルム和光

純薬株式会社)とC粉末(平均粒径 5 μm 、株式会社高純度化学研究所)を用い、これらの粉末をC粉末が 28 mol%となるよう混合した。混合粉末を Ar ガス雰囲気グローブボックス内で直径 10 mm のタングステンカーバイド製ボール 25 個とともに 80 ml のタングステンカーバイド製ボールに封入した。メカニカルアロイングは遊星型ボールミル (Fritsch 製 P-6) を用い、回転数 500 rpm で 10.8 ks 行った。C 添加率の組成は前章の結果から TiC-Ni サーメットと同等の硬さ、抗折力を示したものを採用した。メカニカルアロイング粉末はふるいにより 36~90 μm としたものを円筒状の内径 20 mm の黒鉛型に充填した。粉末と黒鉛型間の反応を防ぐため、BN でコーティングされたグラファイトシートを粉末と黒鉛型間に挿入した。焼結は放電プラズマ焼結機 (住友石炭鉱業製 DR. SINTER SPS-3.20MK-4) で真空下 1273 K を 300 s 保持することで行った。昇温速度は 1.68 K/s で、焼結プロセス中は粉末には 35 MPa の一軸圧力が加えられた。

5. 2. 2 酸化と浸炭処理

焼結体から長さ 4 mm、幅 4 mm、厚さ 4 mm 程度の大きさの試験片を切り出し、#2000 (JIS) までの SiC 耐水ペーパーで全面を研磨した後、アセトン浴で超音波洗浄し、空气中で乾燥させて酸化と浸炭の速度論に関する情報を得た。酸化処理については大気中で 873 K と 1073 K の温度で様々な時間保持することで実施し、冷却後の酸化増量、すなわち単位面積当たりの酸化重量を測定した。浸炭処理については市販の C 粉末 (平均粒径 5 μm 、純度 99.7% 株式会社高純度化学研究所) を C 源として使用した。グラファイト製容器に C 粉末を充填し、試験片を C 粉末中に埋没させた。その後、グラファイト製容器を Ar ガス雰囲気電気炉に 1073 K と 1273 K で様々な時間保持することで実施した。浸炭処理した試験片の断面を SiC 耐水ペーパーで研磨後にバフ研磨し、表面の TiC 層の厚さを電解放出型走査電子顕微鏡 (SEM; 日立ハイテク製 SU-5000) で観察し測定した。

酸化および浸炭処理した TiC-Ti 複合材料の微細構造は上述の SEM で評価した。焼結体の組成は SEM に備わったエネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) で分析した。相の組成は管電圧 40 kV、管電流 40 mA、線源 Cu-K α 線を用いた X 線回折装置 (XRD; リガク製 Ultima IV) により行った。表面改質層の硬さはバーコビッチ圧子を使用したナノインデンテーション試験 (エリオニクス製 ENT-1100a) で測定した。その際、最大荷

重は 10 mN とし、押し込み深さが表面改質層の 10 %以下になるようにした。押し込み硬さ H は Oliver と Pharr の算出方法を用いてに基づいて次の式で計算した⁸⁾。

$$H = P_{max}/A \quad (1)$$

ここで、 A は投影接触面積、 P_{max} は最大押し込み荷重である。

5. 2. 3 摩耗試験

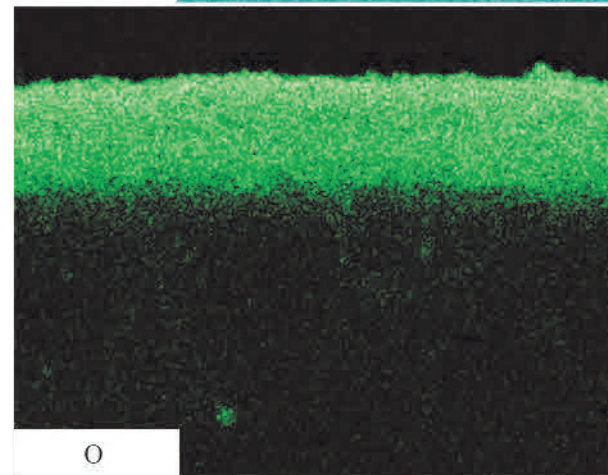
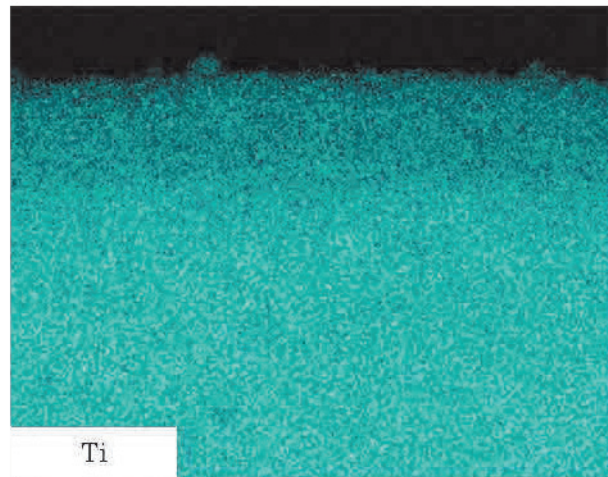
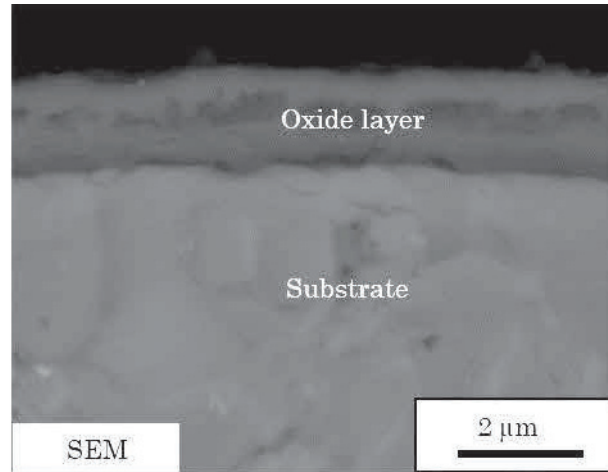
ピンオンディスク型摩擦摩耗試験機 (CSM Instruments 製 TRIBOMETER) を用いて未改質の TiC-Ti 複合材料と酸化および浸炭処理したもの合計三種類について乾式摩耗試験を実施した。TiC-Ti 複合材料をディスクとし、直径 3 mm のステンレス鋼製 (JIS SUS304) ピンに対して 293~297 K で荷重 5 N、滑り速度 0.2 m/s の滑り速度で滑り距離 100 m まで実施した。すべてのディスク表面は試験前に算術平均粗さ 0.04~0.05 μm に研磨された。ステンレス鋼製ピンの接触面の算術平均粗さは 0.2 μm とした。試験後、摩耗痕の特性を上述の SEM と接触式の表面形状測定機 (Taylor Hobson 製 FORM TALYSURF PGI Plus) を用いて観察および測定した。ステンレス鋼製ピンは各試験の前にアセトン浴で超音波洗浄し、電子天秤を用いて $\pm 10^{-5}$ g まで重量が測定された。各試験後、再度超音波洗浄し、重量を測定して摩耗量を調べた。

5. 3 実験結果および考察

5. 3. 1 TiC-Ti 複合材料の特性

TiC-Ti 複合材料の微細構造は第 3 章で示したように Ti 相、および TiC 相で構成されており、複合材料中の TiC 相の体積割合は約 80 %である。粒径が 3 μm 以下の微細な TiC 粒子が Ti 中に均一に分散している。Fig. 5-1 に酸化/浸炭処理した TiC-Ti 複合材料の断面の SEM 写真 (反射電子像) とそれに対応する EDS マップを示す。1073 K で 300 s 保持し、酸化処理したサンプルは Fig. 4-1 (a)に示すように基材上に約 1.7 μm の厚さの酸化膜が形成されていた。1073 K で 2400 s 保持し、浸炭処理したサンプルでは Fig. 4-1 (b)に示すように表面から約 3 μm の厚さの領域に大量の C が分布しており、この層が浸炭層と考えられる。

(a)



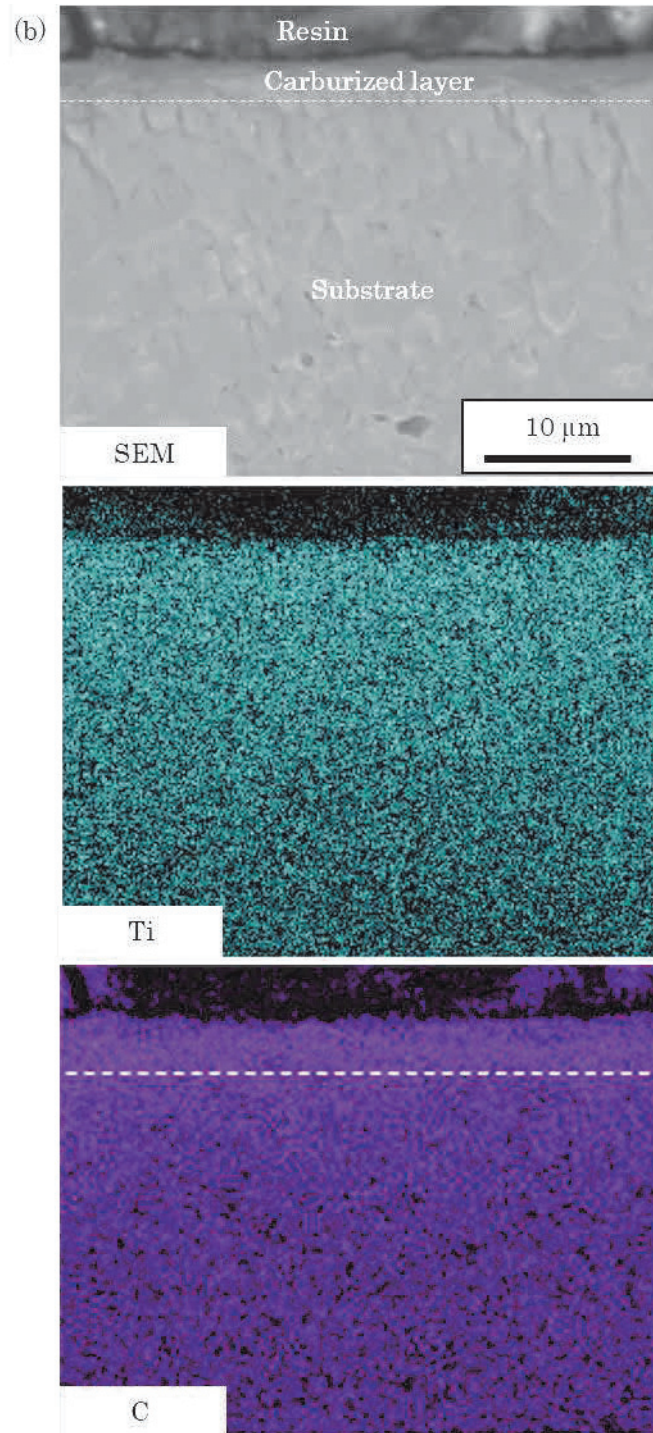
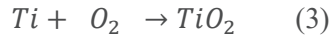


Fig. 5.1 Cross-sectional SEM images and corresponding elemental maps of the sample (a) oxidized at 1073 K for 300 s and (b) carburized at 1073 K for 2400 s.

5. 3. 2 酸化および浸炭の速度論

TiC および Ti は次の化学反応に従って酸化される⁹⁾。



上記の反応について温度の関数としての標準 Gibbs エネルギーは次の式で得られる。

$$\Delta G^\circ = -577464 + 85.02T \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ = -943500 + 179.1T \quad (5)$$

式(4)および(5)から今回実施した酸化処理温度 873 ~1073 K の範囲で標準 Gibbs エネルギーは負であることから式(2)および(3)の反応は自発的に進行する。

873 K および 1073 K での TiC-Ti 複合材料の酸化増量 (2 乗) と時間の関係を Fig. 5-2 に示す。Fig. 5-2 から明らかなように酸化増量の 2 乗と時間の関係は原点を通る直線で表され、酸化挙動が放物線則に従うことを示している。一般に、酸化挙動が放物線速度則に従う場合は拡散反応が支配的となっており、酸化増量と時間の関係は次の式で表される¹⁰⁾。

$$\Delta W^2 = k_p t \quad (6)$$

ここで ΔW 、 t 、 k_p はそれぞれ単位面積当たりの酸化重量、時間、速度定数である。速度定数 k_p の温度依存性は一般に次の式(3)で与えられる。

$$k_p^2 = k_0 \exp(-Q/RT) \quad (7)$$

ここで Q は等温酸化に対する見かけの活性化エネルギー、 k_0 は定数、 T は絶対温度、 R は気体定数である。Fig. 5-3 に $1/T$ に対する k_p の 2 乗の対数との関係、アレニウスプロットを示す。このグラフの傾きから TiC-Ti 複合材料における酸化の活性化エネルギーは 271 kJ/mol と求められた。TiC-Ti 複合材料中約 80 vol% は TiC であり、主に表層の TiC が O と反応することにより TiC-Ti 複合材料の酸化は進行する。その際、 O^{2-} は母体格子の原子よりはるかに小さいため格子間を拡散していくが、粒界や転位といった結晶内部よりも不規則性が高い欠陥部を優先的に拡散していると予想される。その結果、 O^{2-} の内方への拡散によって TiO_2 が初期表面の内側に形成されると考えられる。実験から求められた TiC-Ti 複合材料における酸化の活性化エネルギー 271 kJ/mol は TiO_2 中における O の拡散の活性化エネルギーの値である 234 kJ/mol¹¹⁾ とほぼ一致したオーダーであるためこの現象が律速過程であると推察される。

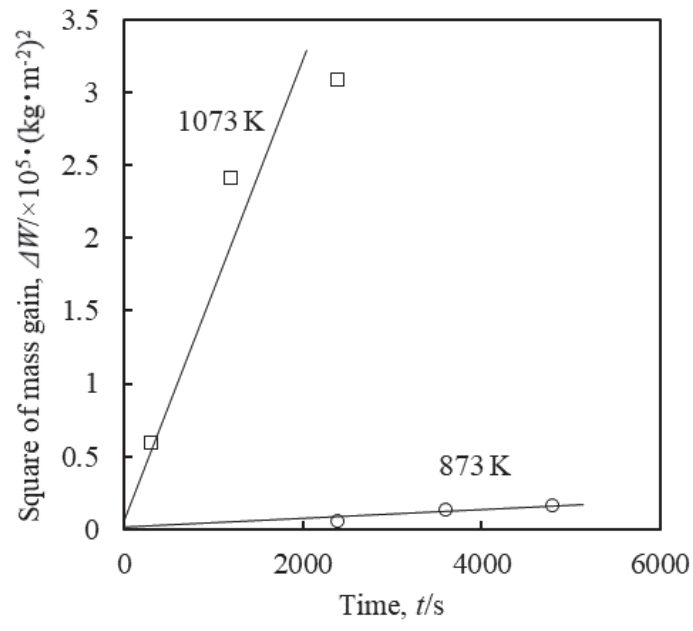


Fig. 5.2 Relationship between the square of the mass gain and time.

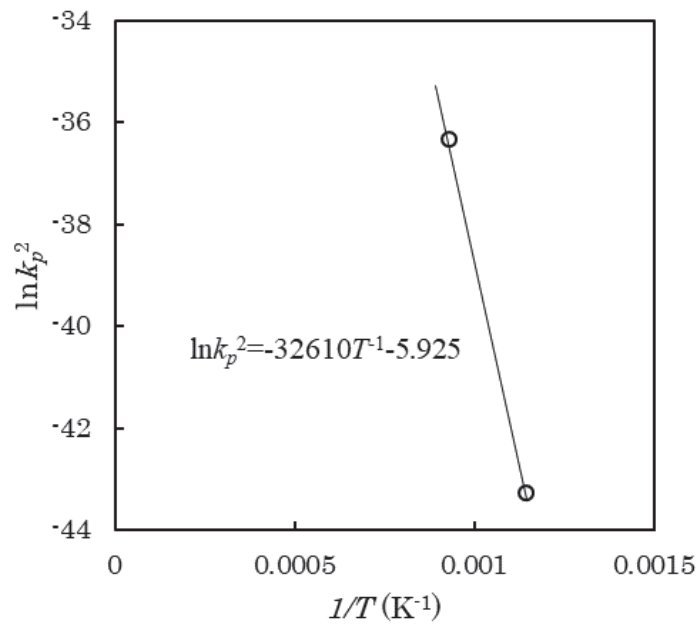
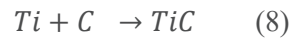


Fig. 5.3 Arrhenius plot of the parabolic rate constant (k_p^2) for the oxidation of TiC–Ti composites.

Ti は次の化学反応に従って C と反応する¹²⁾。



上記の反応について温度の関数としての標準 Gibbs エネルギーは次の式で得られる。

$$\Delta G^\circ = -92400 + 6.275T \quad (9)$$

式(8)から今回実施した酸化処理温度 1073 ~ 1273 K の範囲で標準 Gibbs エネルギーは負であることから式(8)の反応は自発的に進行する。

浸炭層の厚さと時間の関係を Fig. 5-4 に示す。浸炭層の厚さの 2 乗は時間とともに直線的に増加しており、浸炭層の成長は次式で表される放物線速度則に従っており拡散反応が支配的となっている。

$$x^2 = kt \quad (4)$$

ここで x 、 t 、 k はそれぞれ浸炭層の厚さ、時間、速度定数である。速度定数 k の温度依存性は一般に次の式(5)で与えられる¹³⁾。

$$k = k_0 \exp(-Q/RT) \quad (5)$$

ここで k_0 、 Q 、 R はそれぞれ定数、活性化エネルギー、気体定数である。Fig. 5-5 に $1/T$ に対する k の 2 乗の対数との関係、アレニウスプロットを示す。このグラフの傾きから浸炭層成長の活性化エネルギーは 261 kJ/mol と求められた。C も O と同様に母体格子の原子よりはるかに小さな原子であるため格子間サイト中に侵入し、隣接する格子間サイトへのジャンプによって拡散していくことが予想される。TiC-Ti 複合材料の浸炭処理では C の内方拡散によって TiC が初期表面の内側に形成されると考えられる。TiC 中の C の拡散の活性化エネルギーは 236~460 kJ/mol¹⁴⁾ の範囲である。したがって、TiC-Ti 複合材料の浸炭層成長の活性化エネルギーは TiC 中の C の拡散の活性化エネルギーの値と近く、この現象が律速過程であると推察される。

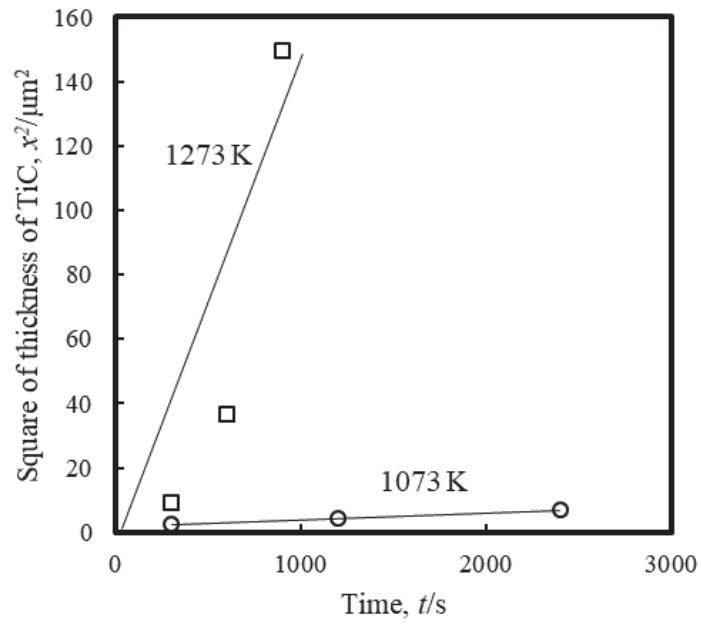


Fig. 5.4 Relationship between the square of the thickness of the TiC coating layer and time of the carburization treatment.

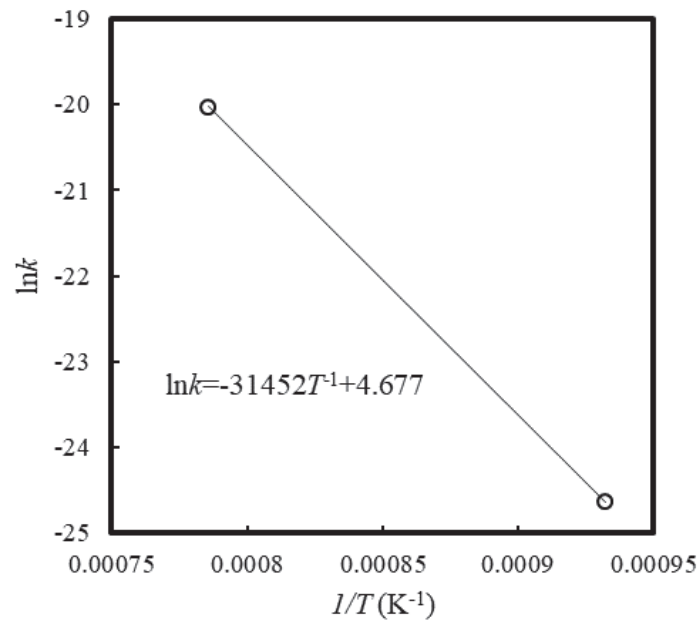


Fig. 5.5 Arrhenius plot of the parabolic rate constant (k) for the TiC growth in TiC–Ti composites.

5. 3. 3 酸化膜および浸炭層の構造と特性

Fig. 5-6 (a)と(b)はそれぞれ 1073 K で 300 s 保持した酸化サンプルと 1073 K で 2400 s 保持した浸炭サンプルの表面研磨後の SEM 写真（反射電子像）である。酸化サンプルは多孔質構造を示しており、浸炭サンプルは緻密な層で覆われている。Fig. 5-7 に示す XRD 結果から酸化膜はルチル型 TiO_2 であることが分かった。酸化膜が多孔質となったのは酸化膜と TiC または Ti の界面において O^{2-} が酸化膜から TiC または Ti 中へ拡散する速度の方が TiC または Ti 中の Ti^{2+} が酸化膜中へ拡散する速度より速いため生じる、いわゆるカーケンドール効果¹⁵⁾によると考えられる。

1073 K で 300s 保持により酸化した TiC-Ti 複合材料の酸化膜は Fig. 5-1 (a)に示すように割れや剥離もなく表面を均一に覆っているが 1073 K で 1200 s 以上保持したものは酸化膜の剥離が見られた。Pilling-Bedworth 比 (PB 比)¹⁶⁾は金属の酸化物の体積と、その酸化物に含まれる金属原子の体積の比、すなわち酸化物形成に伴う体積膨張率を示し、Ti で 1.78、TiC では 1.55 である。PB 比が 1 未満の場合は酸化膜が材料の表面全体を覆うことができず膜にはクラックが生じる。一方、Ti や TiC のように 1 より大きい場合は酸化膜に圧縮応力が生じる。そのため、TiC-Ti 複合材料では酸化膜が表面全体を覆うことができるが、酸化時間が長くなると酸化膜内部の圧縮応力が大きくなり、酸化膜が剥離する可能性がある。そこで、摩耗試験では剥離の見られなかった 1073 K で 300 s 保持したサンプルで実施することとした。

1073 K で浸炭処理したサンプル表面の算術平均粗さは約 $0.09 \mu\text{m}$ と滑らかであり、バフ研磨することで算術平均粗さが $0.048 \mu\text{m}$ とさらに改善された。一方、1273 K で浸炭処理したサンプル表面の算術平均粗さは $0.594 \mu\text{m}$ と粗く、バフ研磨しても平滑化されなかった。そのため、摩耗試験は 1073 K で 2400 s 保持により浸炭処理されたサンプルで実施することとした。

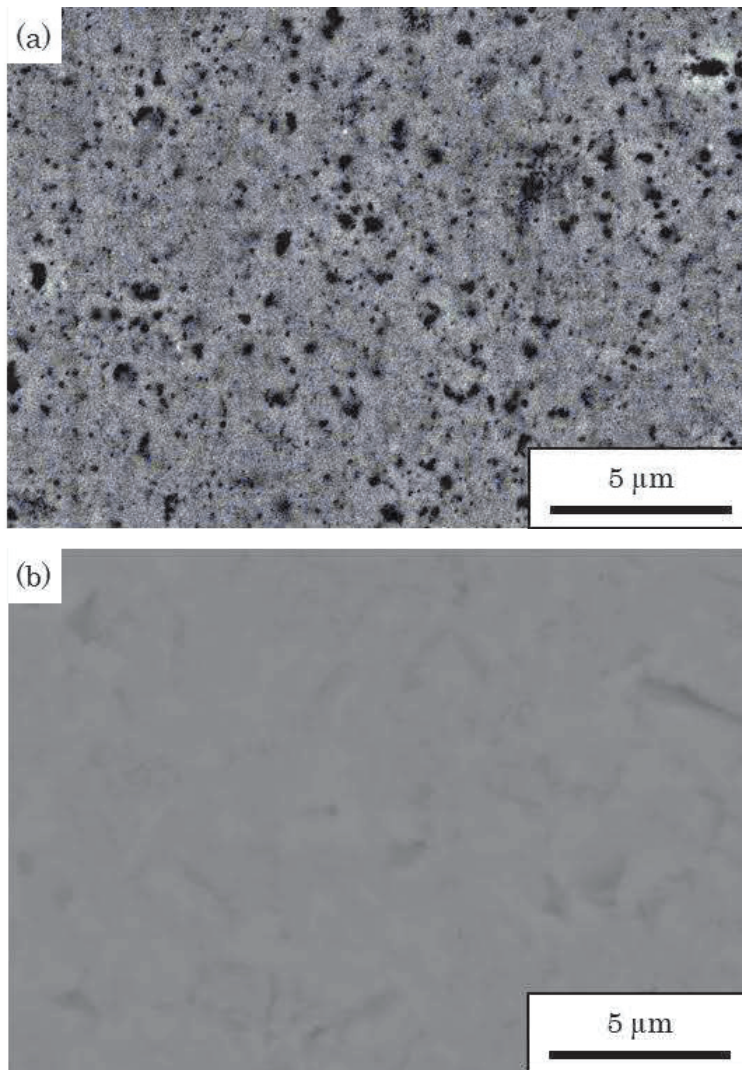


Fig. 5.6 SEM images of the surface after buffing the (a) oxidized sample held at 1073 K for 300 s and (b) carburized sample held at 1073 K for 2400 s.

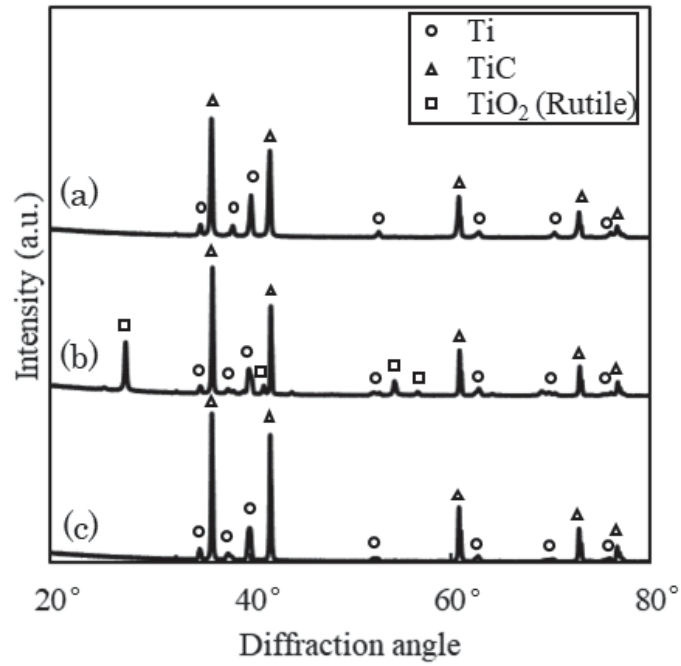


Fig. 5.7 XRD patterns of the (a) unmodified, (b) oxidized, and (c) carburized samples.

Fig. 5-8 は摩耗試験を実施するサンプル表面の押し込み硬さを測定した結果である。酸化膜は未改質サンプルの表面より低かったのに対し、浸炭サンプルは高い値を示した。

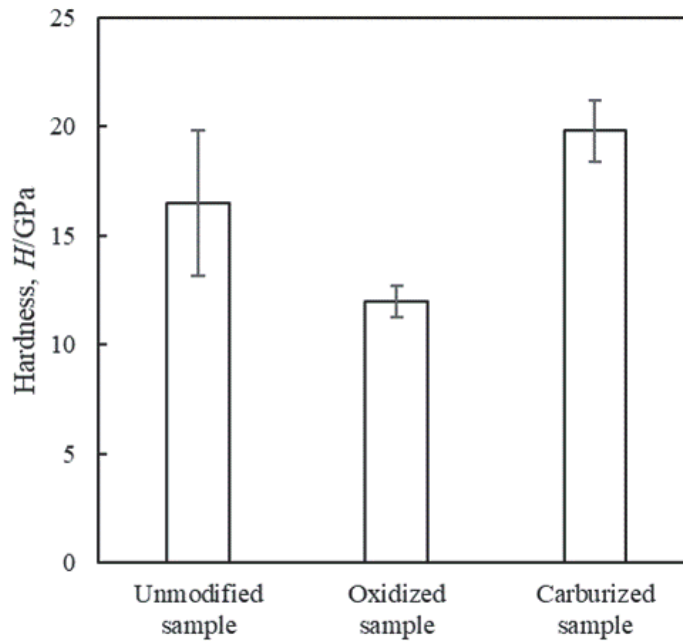


Fig. 5.8 Hardness of the sample surface.

5. 3. 4 摩耗試験

Fig. 5-9 は各サンプルの摩擦係数の変化を示す。いずれのサンプルにおいても摩耗の初期段階で滑り距離の増加とともに摩擦係数が増加し、その後はほぼ一定の値となる定常状態を示した。これらの一定値は未改質サンプルと浸炭サンプルではほぼ同じ値を示したが、酸化サンプルの値はわずかに高くなった。

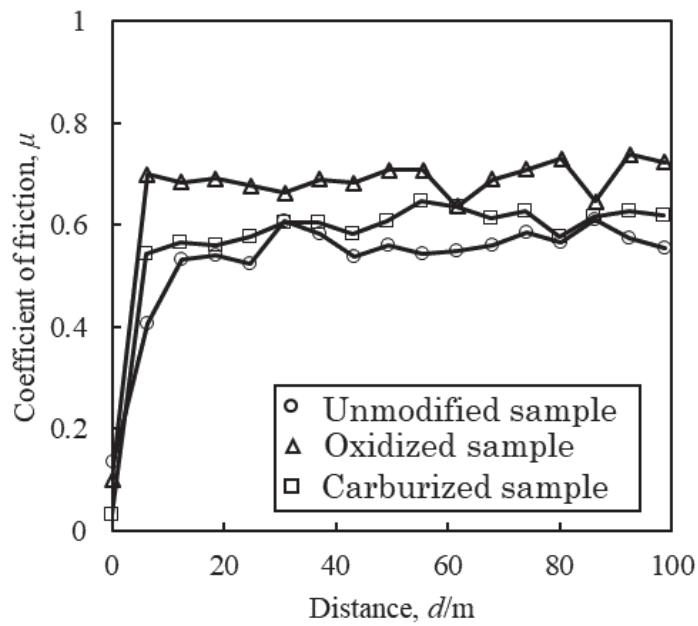
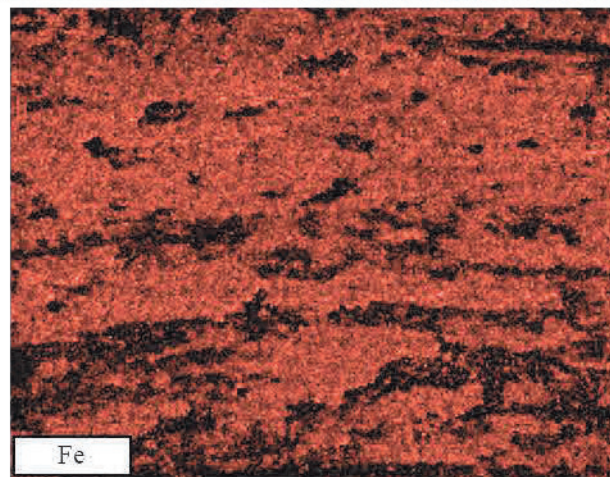
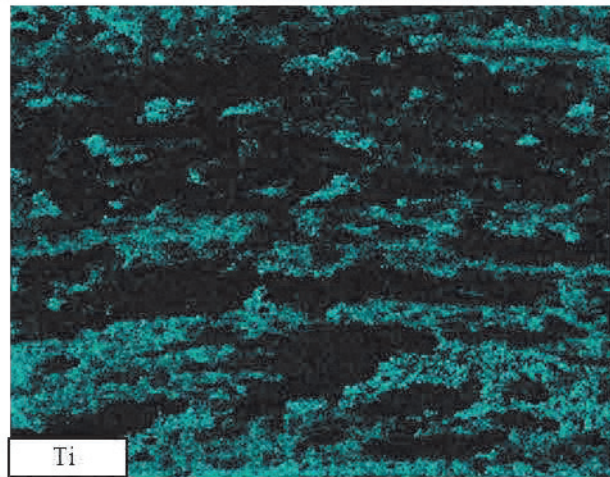
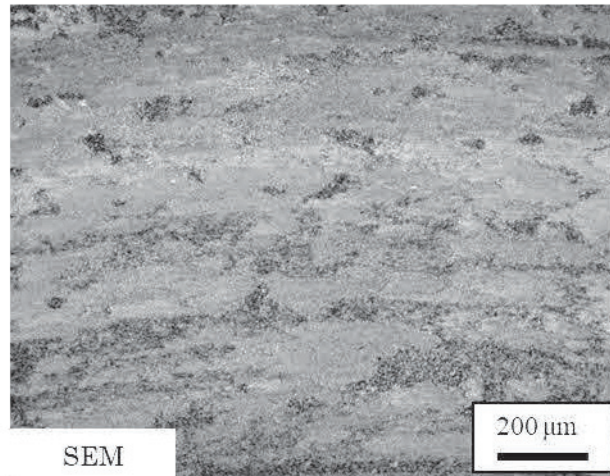


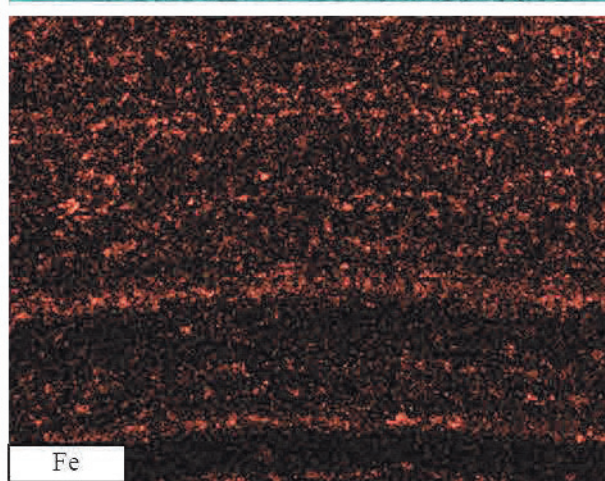
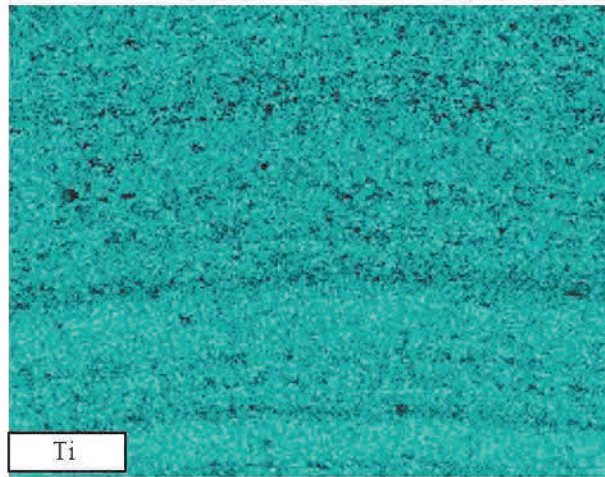
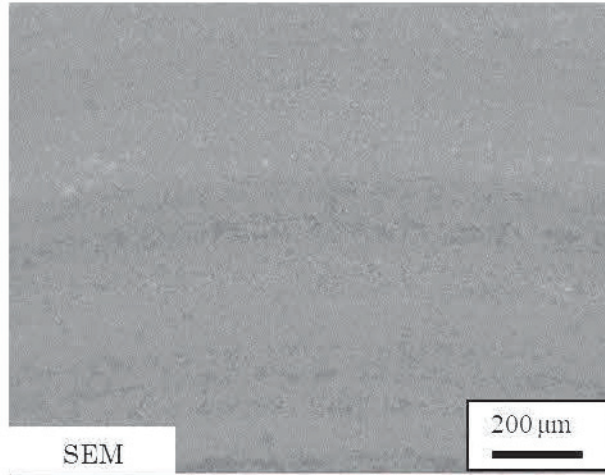
Fig. 5.9 Variations in the coefficients of friction as a function of the sliding distance of the samples.

Fig. 5-10 に各サンプルの摩耗痕の SEM 写真（反射電子像）とそれに対応する EDS マップを、Table 5-1 にディスクの摩耗痕、ピンの摺動部およびデブリの EDS による定量分析の結果を示す。Fig. 5-10 (a)および Table 5-1 に示すように未改質サンプルの摩耗痕では Fe の付着が見られたが酸化サンプル（Fig. 5-10 (b)および Table 1）および浸炭サンプル（Fig. 5-10 (c)および Table 1）では Fe の付着は最小限に抑えられている。Fig. 5-11 に各サンプルの摩耗痕の深さプロファイルを示す。Fig. 5-11 (a)に示すように未改質サンプルの摩耗痕表面は凹みではなく、ステンレス鋼製ピンの凝着により凸状となっており、厚さ約 2 μm の層を形成していた。対照的に、Fig. 5-11 (b)に示す酸化サンプルは表面に摩耗が見られ、深さは約 2 μm であった。Fig. 5-11 (c)に示す浸炭サンプルは凸状でも凹状でもなく、初期状態からほとんど変化は生じていなかった。このことは摩耗も凝着も生じていないということを示している。

(a)



(b)



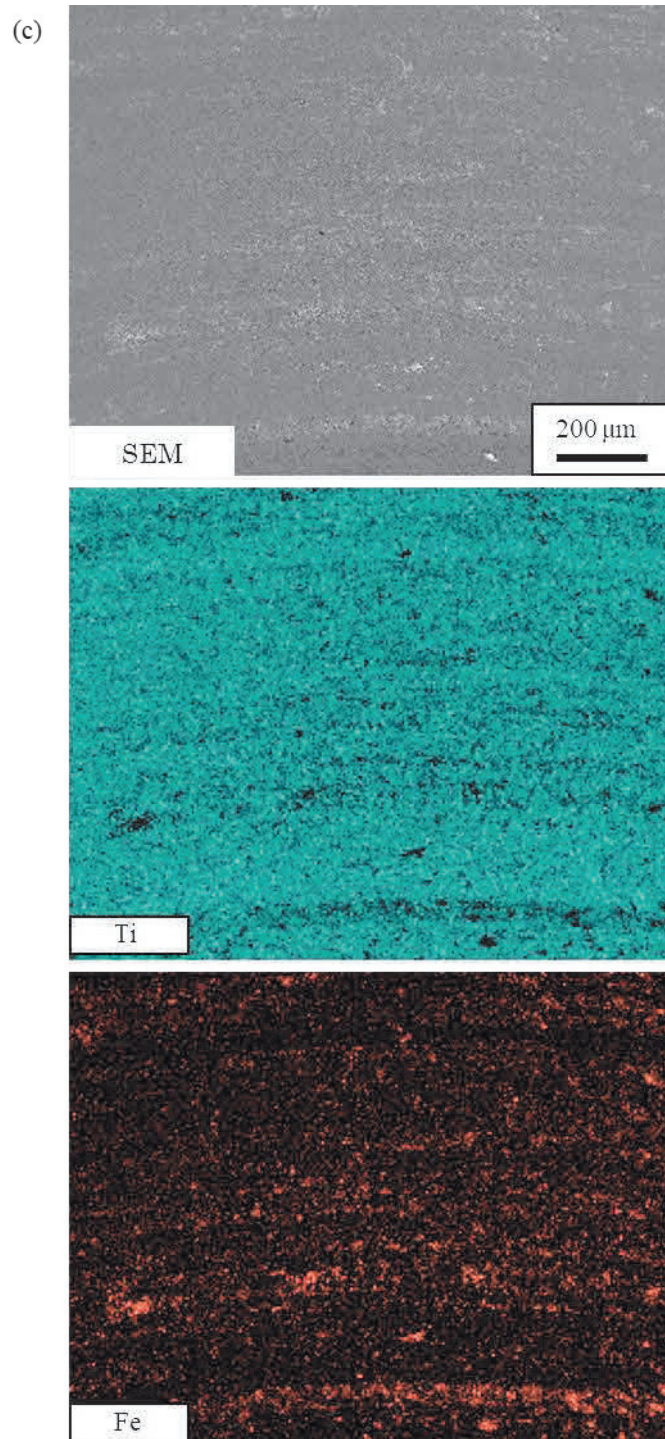


Fig. 5.10 SEM images and corresponding elemental maps of the disk wear tracks:
(a) unmodified, (b) oxidized, and (c) carburized samples.

Table 5.1 Average compositions of the wear tracks of the disks, sliding surfaces of the pin, and debris analyzed by EDS.

	sample	mass%				
		Ti	Fe	O	Cr	Ni
disk	Unmodified sample	31.1	34.6	20.4	9.3	4.6
	Oxidized sample	58.3	6.8	32.1	1.8	0.9
	Carburized sample	64.5	7.9	24.1	2.4	1.1
pin	Unmodified sample	1.7	65.6	6.4	17.5	8.8
	Oxidized sample	2.6	62.6	9.7	16.6	8.4
	Carburized sample	1.1	64.1	9.0	17.2	8.6
debris	Unmodified sample	6.6	53.9	17.1	15.1	7.4
	Oxidized sample	36.4	9.9	49.4	2.9	1.4
	Carburized sample	3.5	39.0	42.8	9.5	5.2

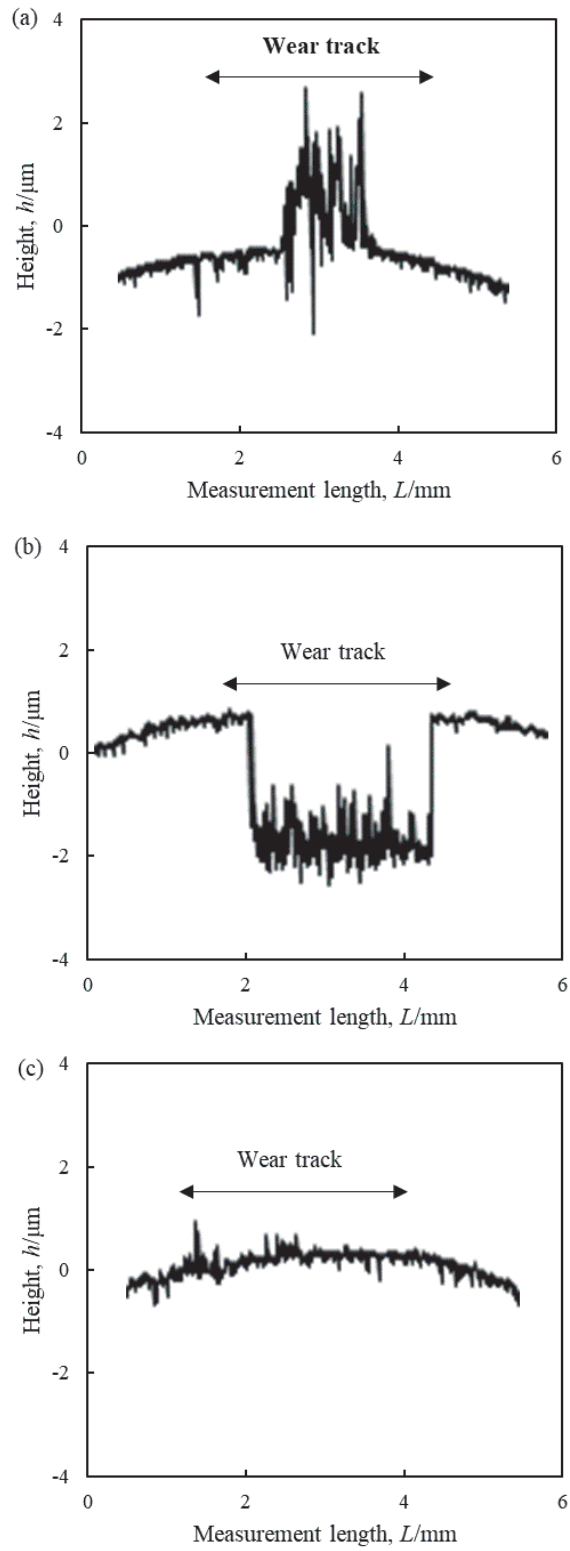


Fig. 5.11 Wear depth profiles of the wear track of the (a) unmodified, (b) oxidized, and (c) carburized samples.

Fig. 5-12 はステンレス鋼製ピンの摺動面の SEM 写真（反射電子像）である。ステンレス鋼製ピンの押込み硬さは約 1 GPa 程度であり、ディスクに使用したすべてのサンプルの硬さよりも大幅に低い。そのため、いずれのサンプルに用いたステンレス鋼製ピンでも滑り方向に連続した傷が観察された。このことからステンレス鋼製ピンはアブレーション摩耗が生じていることが示唆される。未改質サンプルに使用したピンには Fig. 5-12 (a)の矢印部に示すように部分的な剥離による不連続な傷も見られた。この傷は酸化サンプル (Fig. 5-12 (b)) および浸炭サンプル (Fig. 5-12 (c)) にはみられなかった。Table 5-1 に示した定量分析結果に基づくと、酸化サンプルのピン表面には Ti がやや存在している。摩耗試験後のステンレス鋼製ピンの重量減少は Fig. 5-13 に示すように未改質サンプルに使用したピンで最も高く、酸化サンプルで最も低かった。

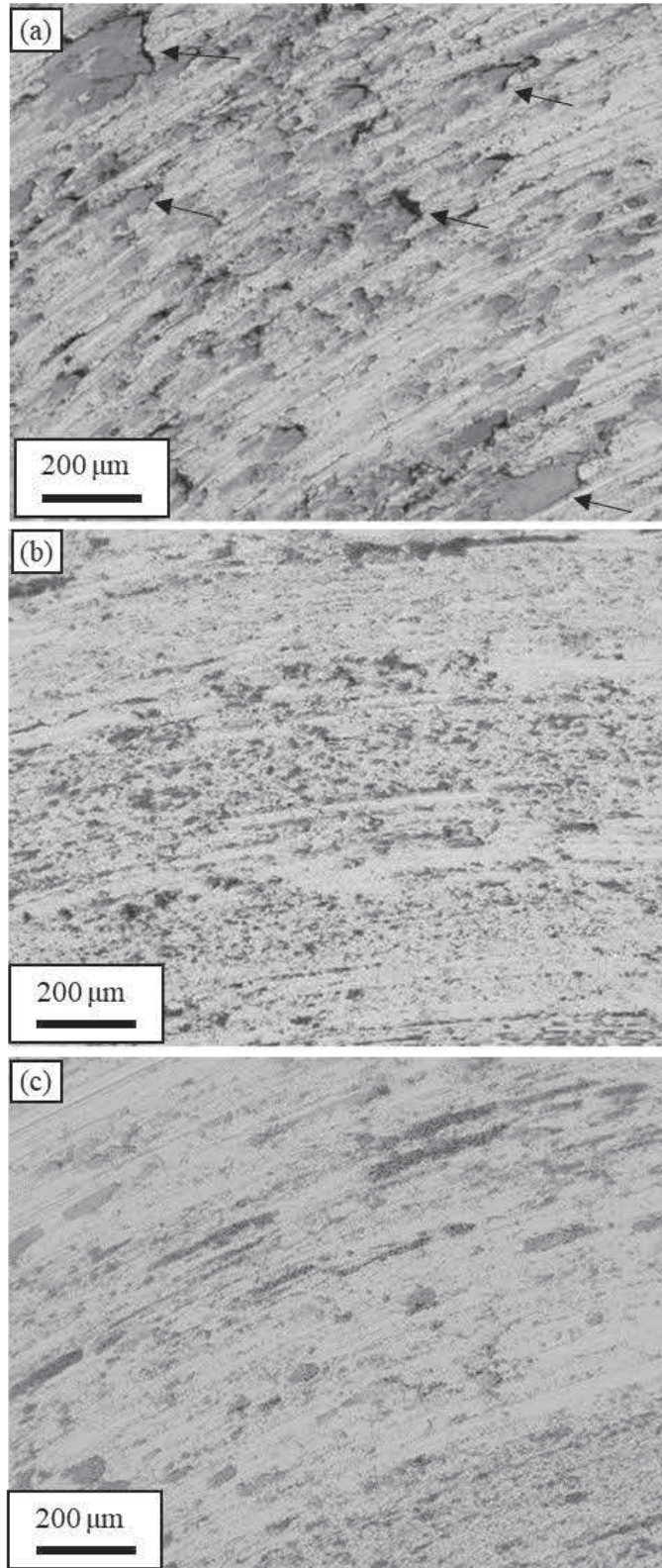


Fig. 5.12 SEM images of the sliding surfaces of the stainless-steel pin for the (a) unmodified, (b) oxidized, and (c) carburized samples.

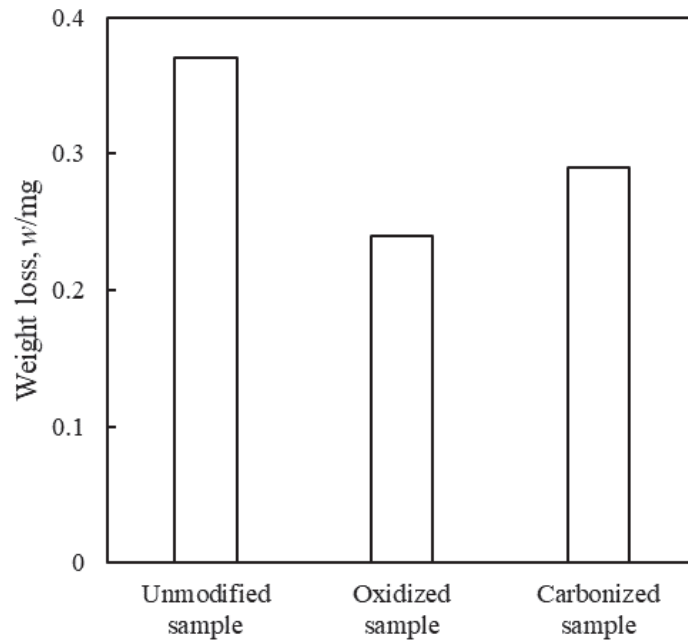


Fig. 5.13 Weight loss of the stainless-steel pin after the wear test.

以上の結果から推察される TiC-Ti 複合材料とステンレス鋼製ピンの摩耗メカニズムの模式図を Fig. 5-14 に示す。

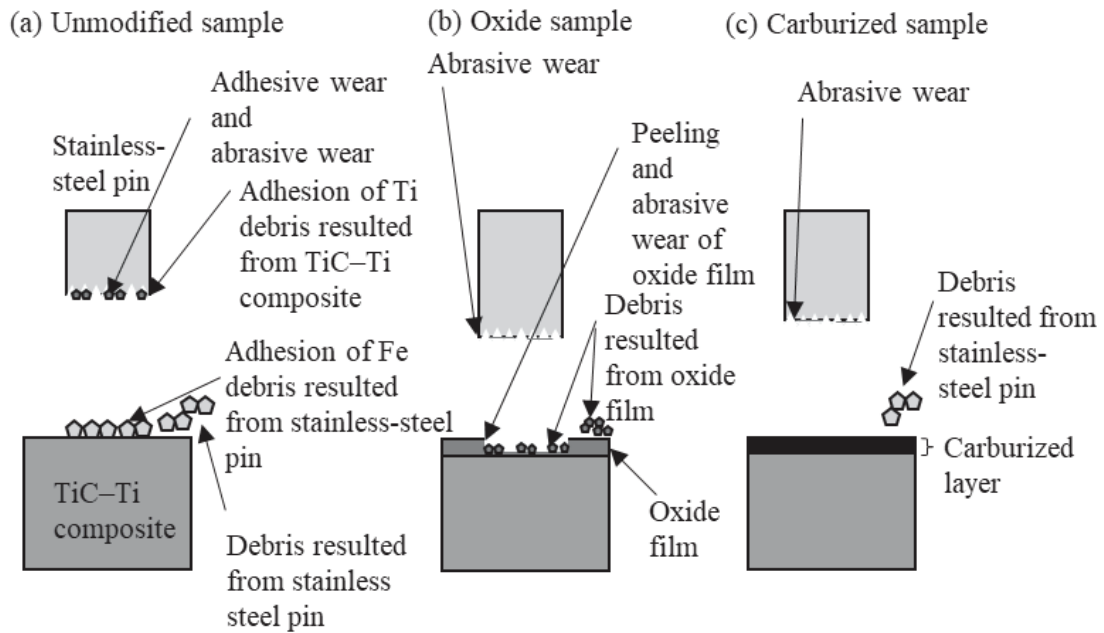


Fig. 5.14 Schematic of the wear mechanism of the TiC-Ti composite and surface-modified composites.

まず未改質サンプルでは、相手材であるステンレス鋼製ピンの硬さは TiC-Ti 複合材料よりもかなり低く、ステンレス鋼製ピンにはアブレシブ摩耗が生じる。TiC-Ti 複合材料表面は大部分は TiC 相であるものの、活性で凝着しやすい Ti 相が面積の約 20%を占めており、この部分でステンレス鋼の凝着が生じたと考えられる。ステンレス鋼製ピンの摺動面にも Ti がやや付着していた。デブリは金属光沢を示し、シビア摩耗が生じていたことを示唆している。したがって、ステンレス鋼製ピンはアブレシブ摩耗と凝着摩耗の両方が生じていたと考えられる。

酸化サンプルの表面に形成されたルチル型 TiO_2 は化学的に安定であるため、酸化サンプル表面へのステンレス鋼の凝着は起こらなかった。摩耗試験後、Fig. 5-15 に示すように酸化膜と摩耗痕の境界にクラックが生じていることが観察された。酸化膜が多孔質構造であることに加え、 TiO_2 は Ti と熱膨張係数が大きく異なるため¹⁷⁾、酸化処理後の冷却時に基材/酸化膜界面に応力が生じる。そのため、空孔部にクラックが発生し、酸化膜が剥離した。酸化膜の硬さは未改質サンプルおよび浸炭サンプルと比較し低く、ステンレス鋼製ピンの硬さに近い。そのため、ステンレス鋼製ピンはアブレシブ摩耗しにくいと考えられる。

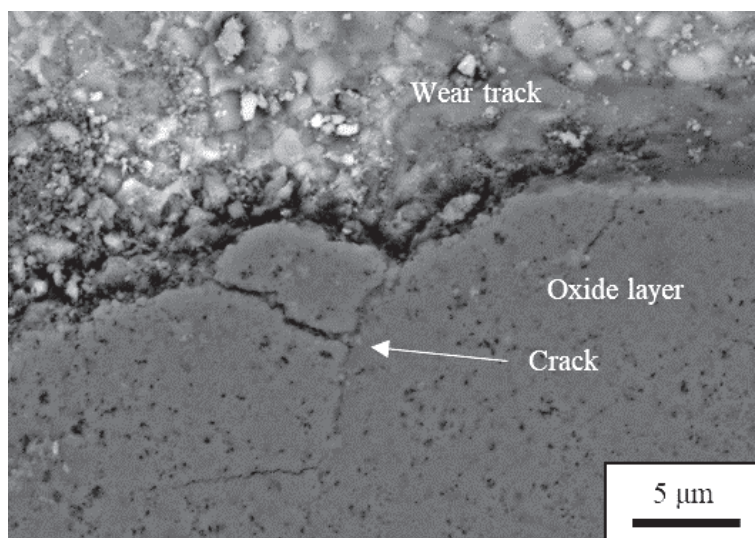


Fig. 5.15 SEM image of the cracks formed in the oxide film near the wear tracks.

浸炭サンプルの表面に形成された TiC は化学的に安定しているためステンレス鋼の凝着はほとんど生じなかった。また、浸炭層の硬さは試験を実施したサンプル中で最も高いためステンレス鋼製ピンはややアブレシブ摩耗したものの、浸炭サンプルでは摩耗は生じなかった。TiC は Ti と熱膨張係数が近い¹⁸⁾ため、浸炭処理後の冷却中に基材／浸炭層界面に応力が生じにくい。そのため、酸化膜のように剥離することがなかった。

5. 4 結言

本章では Ti-C 混合粉末を原料としてメカニカルアロイングと放電プラズマ焼結を組み合わせて TiC-Ti 複合材料を合成し、その後に酸化／浸炭処理を実施した。酸化および浸炭挙動を調査し、表面改質条件を決定し、その耐摩耗性を評価した。研究結果から得られた主要な結論を以下にまとめる。

(1) 合成した TiC-Ti 複合材料の等温酸化の活性化エネルギーは 271 kJ/mol であり、このことから TiC-Ti 複合材料の酸化は TiO_2 中の O の拡散が律速していると考えられる。さらに、浸炭層の成長の活性化エネルギーは 261 kJ/mol であり、このことから TiC-Ti 複合材料の浸炭層の成長は TiC 中の C の拡散が律速していると考えられる。

(2) 1073 K で 300 s 保持により形成された TiC-Ti 複合材料の酸化膜は厚さ約 1.7 μm 、硬さ 11 GPa の多孔質なルチル型 TiO_2 であった。1073 K で 2400 s 保持により形成された浸炭層は厚さ約 3 μm 、硬さ 20 GPa であった。

(3) ステンレス鋼製ピンを相手材とした摩耗試験では、未処理サンプルではステンレス鋼が表面に凝着し、酸化サンプルでは酸化膜の剥離により摩耗が生じた。一方、浸炭サンプルではステンレス鋼の凝着や摩耗は見られず、摩耗特性の向上に寄与することが分かった。

5. 5 参考文献

- 1) H. Dong and T. Bell: *Wear* 238 (2000) p.131-137.
- 2) A. Yetim: *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) p.1757-1763.
- 3) S. Takayasu, O. Umezawa and K. Hashimoto: *Wear* 502-503(2022) 204397.
- 4) P. Zhang, F. C. Zhang, Z. G. Yan, T. S. Wang and L. H. Qian: *Wear* 271(2011) 697-704.
- 5) B. M. Khusid, E. M. Khusid and B. B. Khina: *Wear* 165(1993) 109-112.
- 6) M. Izciler and M. Tabur: *Wear* 260(2006) 90-98.
- 7) 林知宏, 松浦清隆, 大野宗一: *軽金属* 62 (2012) p.233-236.
- 8) W. C. Oliver and G. M. Pharr: *J. Mater. Res.* 7(1992) 1564-1583.
- 9) Y. Qin, W. Lu, D. Zhang, J. Qin and B. Ji: *Mater. Sci. Eng. A* 404 (2005) p.42-48.
- 10) J. D. Majumdar, B. L. Mordike, S. K. Roy and I. Manna: *Oxid. Met.* 57(2002) 473-498.
- 11) X. N. Zhang, C. Li, X. C. Li and L. J. He: *Mater. Lett.* 57(2003) 3234-3238.
- 12) Y. Liang, H. Wang, Y. Yang, Y. Wang and Q. Jiang: *J. Alloy. Compd.* 452 (2008) p.298-303.
- 13) H. Sudo, I. Tamura and T. Nishizawa: *Kinzokusoshikigaku*, Maruzen, Japan, (1972) 66.
- 14) B. B. Khina, B. Formanek and I. Solpan: *Physica B.* 355(2005) 14-31.
- 15) H. Mehrer: *Diffusion in Solids. Trans. S. Fujikawa.* (Maruzen Publishing Co., Ltd. 2012) p.174-175.
- 16) C. Xu and W. Gao: *Mat. Res. Innovat.* 3(2000) 231-235.
- 17) A. Moatti, R. Bayati and J. Narayan: *Acta Mater.* 103(2016) 502-511.
- 18) T. Takahashi, K. Sugiyama and K. Tomita: *Kinzokuhyomengijutsu.* 18(1967) 264-267.

第6章

総括

第6章 総括

本研究では、塑性加工業界において潤滑剤の使用量を削減するためのセミドライプレス加工/ドライプレス加工を実現するべく、耐摩耗性、耐焼付き性に優れた新たな材料、TiC-Ti 複合材料の開発について検討した。配合比を調整した Ti 粉末と C 粉末の混合粉末を出発原料とし、メカニカルアロイング処理により焼結性を改善した後、放電プラズマ焼結することで微細な TiC 粒子を in-situ 合成し、TiC-Ti 複合材料を合成した。その際、メカニカルアロイング条件、C 添加率が TiC-Ti 複合材料の特性に及ぼす影響を調査した。さらに TiC-Ti 複合材料の表面に存在する Ti 相の耐摩耗性を向上するための表面改質として大気酸化処理と浸炭処理を検討し、TiC-Ti 複合材料の酸化挙動、浸炭挙動について調査し、これらのステンレス鋼に対する摩擦摩耗特性を評価した。各章の総括を以下に示す。

第1章では、本研究の背景と目的として、塑性加工における潤滑剤使用量削減の必要性和重要性およびセミドライプレス加工/ドライプレス加工を行うための新しい型材料として TiC-Ti 複合材料を提案する理由について述べた。

第2章では、Ti-25 mol% C 混合粉末を原料としてメカニカルアロイングと放電プラズマ焼結を組み合わせ TiC-Ti 複合材料を合成した。本章ではメカニカルアロイングにより Ti-25 mol% C 混合粉末がどのような非平衡状態となり、またその後に焼結することで微細構造がどのように変化したか評価することに焦点を当てた。研究結果から得られた主要な結論を以下にまとめる。

(1) Ti-25 mol% C 混合粉末ではミリング時間を 36 ks まで延長しても MSR は生じなかった。

(2) ミリング時間が長いほど粉末中の Ti 相の結晶子サイズが小さくなり、格子ひずみが増加し、Ti 中への C の拡散が促進される。また、ミリング時間が長くなるにつれて層間間隔の小さいラメラ構造となる。

(3) 焼結段階においてミリング時間が長いほど Ti 中への C の拡散が促進されるため低温で TiC が合成された。具体的には 3.6 ks ミリング粉末では約 1100 K で、36 ks ミリ

ング粉末では約 700 K で TiC が形成できた。

(4) ミリング時間が短いと焼結体中に数十 μm オーダーの大きな Ti 相が形成され、未反応の C が複合材料内に残った。しかし、21.6 ks 以上のミリングで平均粒子サイズが 1~2 μm の TiC 相が約 80% の体積割合で微細に分散した TiC-Ti 複合材料が合成された。

(5) ミリング時間が長いほど焼結体中の TiC 相の割合は高くなり、ミリング未処理粉末の焼結体では体積比で約 50% であったが、3.6 ks および 21.6 ks 以上のミリング粉末の焼結体ではそれぞれ 67% と 80% に増加した。

これらの結果は複合材料の微細構造を改良し、機械的特性を向上させるためのメカニカルアロイングプロセスの有効性を示している。

第 3 章では出発原料に組成比を変えた Ti-C 混合粉末を用い、メカニカルアロイング/放電プラズマ焼結により TiC-Ti 複合材料を合成する際、MSR 発生の有無が Ti-C 混合粉末の合金化過程、焼結後の TiC-Ti 複合材料の微細構造に及ぼす影響を評価することに焦点を当てた。研究結果から得られた主要な結論を以下にまとめる。

(1) C 添加率が 20 mol% および 25 mol% の場合、MSR は生じず、ミリング中に TiC が徐々に合成された。28 mol% および 32 mol% の場合、MSR によって TiC が急速に合成された。

(2) C 添加率が 20 mol% および 25 mol% の場合、粉末は主に延性材料である Ti で構成されるためラメラ構造となり、28 mol% および 32 mol% の場合、粉末は主に脆性材料である TiC で構成されるため細かい粒子が凝集した形態となった。

(3) ミリング中に MSR が生じなかった Ti-20 mol% C 粉末は焼結中、約 500 K で TiC が合成され始め、その際に生じる発熱反応に起因し収縮し始める温度が低く、焼結体の相対密度は 96% と高かった。一方、ミリング中に MSR が生じた Ti-28 mol% C 粉末はミリング段階ですでに TiC が合成されているため焼結段階で発熱反応が生じず、収縮開始温度が 700 K と高くなり、焼結体の密度は 94% と低かった。

(4) 1273 K の放電プラズマ焼結後、20 mol% C および 25 mol% C メカニカルアロイング粉末の焼結体では Ti 相は微細に分散されておらず、約数十 μm の大きさの扁平粒子として分散していた。

28 mol% C および 32 mol% C の焼結体では粒径が 3 μm 以下の微細な TiC 粒子が Ti 中に均一に分散していた。

(5) C 添加率の増加とともに TiC 相の割合は高くなり、20 mol% では体積比で約 56%、32 mol% では 94% 程度であった。

第 4 章では、Ti-C 混合粉末を原料としてメカニカルアロイングと放電プラズマ焼結を組み合わせ TiC-Ti 複合材料を合成した。本章ではメカニカルアロイング段階の非平衡状態および C 添加率を変えて合成した TiC-Ti 複合材料の硬さと抗折力を評価した。研究結果から得られた主要な結論を以下にまとめる。

(1) C 添加率 25 mol%、21.6 ks ミリングした粉末を放電プラズマ焼結した TiC-Ti 複合材料はビッカース硬さが約 690 Hv、抗折力が 790 MPa を示し、TiC-Ni 系サーメットと同等の硬さと抗折力を示した。

(2) C 添加率 28 mol%、10.8 ks ミリングした粉末を放電プラズマ焼結した TiC-Ti 複合材料はビッカース硬さが約 850 Hv、抗折力が 730 MPa を示し、TiC-Ni 系サーメットと同等の硬さと抗折力を示した。

これらの結果はメカニカルアロイング段階の非平衡状態および C 添加率を調整することで複合材料の硬さと靱性を兼ね備えた TiC-Ti 複合材料を合成することができることを示している。

第 5 章では、Ti-C 混合粉末を原料としてメカニカルアロイングと放電プラズマ焼結を組み合わせ TiC-Ti 複合材料を合成し、その後に酸化/浸炭処理を実施した。酸化および浸炭挙動を調査し、表面改質条件を決定し、その耐摩耗性を評価した。研究結果から得られた主要な結論を以下にまとめる。

(1) 合成した TiC-Ti 複合材料の等温酸化の活性化エネルギーは 271 kJ/mol であり、このことから TiC-Ti 複合材料の酸化は TiO_2 中の O の拡散が律速していると考えられる。さらに、浸炭層の成長の活性化エネルギーは 261 kJ/mol であり、このことから TiC-Ti 複合材料の浸炭層の成長は TiC 中の C の拡散が律速していると考えられる。

(2) 1073 K で 300 s 保持により形成された TiC-Ti 複合材料の酸化膜は厚さ約 1.7 μm 、硬さ 11 GPa の多孔質なルチル型 TiO_2 であった。1073 K で 2400 s 保持により形成され

た浸炭層は厚さ約 3 μm 、硬さ 20 GPa であった。

(3) ステンレス鋼製ピンを相手材とした摩耗試験では、未処理サンプルではステンレス鋼が表面に凝着し、酸化サンプルでは酸化膜の剥離により摩耗が生じた。一方、浸炭サンプルではステンレス鋼の凝着や摩耗は見られず、摩耗特性の向上に寄与することが分かった。

発表論文リスト

- 1 Ryo Tsukane, Kazuhiro Matsugi, Yong-Bum Choi, Hiroyasu Tamai and Toshiyuki Tanaka, Mechanical alloying process of Ti-C mixed powders and their microstructural characterizations, Proceedings of JSME International Conference on Materials and Processing 2022, Th-3C-3, p.1-7.
- 2 Ryo Tsukane, Kazuhiro Matsugi, Yong-Bum Choi and Hiroyasu Tamai, Oxidation/Carburization Behavior of TiC–Ti Composites and Improved Wear Resistance through Surface Modification, Materials Transactions, Vol.65, No.3 (2024) p.323-330.
- 3 Ryo Tsukane, Kazuhiro Matsugi, Yong-Bum Choi and Hiroyasu Tamai, Synthesis of TiC–Ti Composites via Mechanical Alloying/Spark Plasma Sintering Using Ti and C Powders, Materials Transactions, Vol.65, No.7 (2024) p.736-743.
- 4 Ryo Tsukane, Kazuhiro Matsugi, Yong-Bum Choi and Hiroyasu Tamai, Effect of C addition ratio on the Characteristics of TiC–Ti Composites synthesized via mechanical alloying/spark plasma sintering using their elemental powders for Sustainable Materials, Environmental Sustainability and Resilience, Springer Singapore, (Nov. 2024) in press.

謝辞

本研究に対し、懇切なご指導と貴重なご助言ならびにご教示を賜りました広島大学大学院先進理工系科学研究科 松木一弘教授に深く感謝の意を表します。

本研究をまとめるにあたり、貴重なご教示とご助言を賜りました広島大学大学院先進理工系科学研究科 佐々木元教授、杉尾健次郎准教授、崔龍範准教授、谷口直和准教授、地方独立行政法人鳥取県産業技術センター 機械素材研究所 玉井博康所長に深く感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり、鳥取県産業技術センター 無機材料・資源科 上野敏之科長には放電プラズマ焼結実験において数多くのご協力を頂きましたことを深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、鳥取県産業技術センター 機械・無機材料グループ 田中俊行主任研究員には X 線回折実験においてご指導とご助言を頂きましたことを深く感謝いたします。

本研究を行う機会を頂き、さらにご支援とご理解を頂きました地方独立行政法人鳥取県産業技術センター 高橋紀子理事長、福岡悟前理事長をはじめとする歴代の鳥取県産業技術センターの役員の皆様に深く感謝いたします。

そして、本研究を進めるにあたり多大なご支援とご配慮を頂きました地方独立行政法人鳥取県産業技術センターの職員の皆様に深く感謝いたします。

最後に、本論文を完成させるにあたり、生み育てていただいた両親に感謝するとともに、終始支援してくれた妻 由樹、長女 小晴、長男 一晴に深く感謝いたします。

本研究は以上の多くの方々の温かいご支援により成し遂げることができたものであることをここに記し、今一度、心から厚くお礼申し上げます。