K6-4

放電プラズマ焼結法による B_4C/Ti,B_4C/TiH_2 の焼結性および機械的特性の改善

Improvement in sinterability and mechanical properties improvement of B_4C/TiH_2,B_4C/Ti by the Spark Plasma Sinterring method

○吉武 祥[1]，中川直道[2]，町田悠輔[2]，出井 裕[3]，小宮良樹[3]
Syo Yoshitake, Naomiti Nakagawa, Yuusuke Matida, Hiroshi Izui, Yoshiki Komiya

Abstract: Recently, there has been a growing demand for Ti in the aircraft industry. The TiB and TiC has been reported to improve strength of the matrix material by generating inside the sintered body.B_4C/Ti-6Al-4V in tension by the addition of Ti and TiH_2 strength is reported to have improved by SPS. In this study, Ti in the matrix material(the particle size 17μm, ＜45μm) and TiH_2 (particle size 6μm, ＜45μm), B_4C (particle size is 0.5μm) adopted in reinforcing material powder, were sintered by SPS. Sinter the tensile test were produced by SPS, were performed such as Vickers Hardness measurement. Also, by using a scanning electron microscope (SEM), the surface observation was also carried out.

1.　緒言

近年，航空機業界において高比強度，高剛性といった特性も持つ炭素繊維強化プラスチック材料（CFRP）の使用量が増加している．B-787 を例に挙げると，重量比で約 50%の CFRP が使用されている．しかし，従来航空機材料として最も使用されていたアルミニウム合金とは熱膨張係数の差やガルバニック腐食の発生などにより相性が悪いとされている．そこで，アルミニウム合金の代替として近年需要が高まっている材料がチタンである．チタンは高比強度，高剛性で，CFRP との相性も良い．その反面，加工コストが高く，耐摩耗性に劣るなどの欠点もあり，それらの欠点を改善する研究が数多く行われている．チタンのホウ化物(TiB)や炭化物(TiC)は耐摩耗性改善，強度および硬さの向上に繋がる．B_4C はそれ単体で高い硬度を有し，Ti との in-site 反応により TiB および TiC を焼結中に生成させることができる．Ti-6Al-4V 粉末に B_4C 粉末を添加し，放電プラズマ焼結機(SPS)を用いて焼結した研究では B_4C 粉末の表面に生成している酸化被膜(B_2O_3)が Ti-6Al-4V と B_4C の反応を妨げ，強度の向上が見られなかった[1]．そこで，脱酸化材として純 Ti 粉末および TiH_2 粉末をそれぞれ混合させた結果，B_4C/Ti-6Al-4V 焼結体に比べ，高い引張強度を得ることができた[1]．

そこで本研究では，粉末冶金法の中の放電プラズマ焼結(SPS)法を用いて，焼結を行った．SPS は従来の焼結方法と比較し，低温，短時間で焼結可能である利点がある．純 Ti 粉末，TiH_2 粉末を母材，B_4C 粉末を強化材とし，焼結体を作製した．作製した試験片(TiB+TiC(0vol.%～20vol.%(5vol.%刻み))/Ti,TiH_2)について体積含有率の違いによる機械的特性の影響を調べた．

2.　実験方法

2.1　供試材料

本研究では，母材にトーホーテック社製の Ti 粉末（17μm，＜45μm）と TiH_2 粉末（6μm，＜45μm）を用い，強化材には，高純度化学研究所株式会社製の B_4C 粉末(0.5μm)を用いた．また，粉末の混合にはフリッチェ社製の遊星ボールミルを用い, 200rpm の 10 分間混合した．

2.2　焼結条件

各母材(純 Ti 粉末，TiH_2 粉末)と強化材(B_4C)の混合粉末を放電プラズマ焼結機(SPS)で焼結した．焼結条件は，昇温速度 20℃/min，焼結温度 900℃，保持時間 10min，加圧力 70MPa とした．ただし，TiH_2 粉末の場合，450℃付近で水素分解が始まり，600℃付近で多量の水素発生が生じるため[2]，600℃で 15 分間の保持を行った．

2.3　焼結体の作製

SPS で作製した焼結体のサイズは，長さ 56mm，幅 11mm，厚さ 2mm とした．その後加工を行い，試験片として，引張試験，硬さ試験を行った．また，表面観察のため，走査型電子顕微鏡(SEM)を用い，ミクロ組織の観察も行った．

3.　実験結果および考察

3.1　B_4C 添加によるビッカース硬さの変化

Fig.3.1 に B_4C 各体積含有率における焼結体のビッカース硬さを，Fig.3.2(a,b,c)に TiB+TiC(0,10,20vol.%)/Ti17 の SEM 像をそれぞれ示す．また，Fig.3.3(a,b)に TiB+TiC(10vol.%)/Ti17 および TiB+TiC(10vol.%)/$TiH_2$6 焼結体の SEM 像を示す．Fig.3.1 から TiB+TiC の体積含有率増加に伴い，ビッカース硬さが上昇していることがわかる．B_4C の添加量を増加させることにより，母材中に TiB が生成されたことが要因だと考えられる．Fig.3.2(a,b,c)の SEM 像からも TiB+TiC 体積含有率の増加に伴い, TiB クラスタの量が増加していることがわかる．TiB は生成されることにより強度および硬度が向上するため, SPS での焼結中に B_4C と Ti および TiH_2 が反応し，TiB が生成されたといえる．そのため，B_4C の体積含有率の上昇に伴い TiB クラスタの量が増加し，ビッカース硬さの向上につながったと考えられる．

Fig.3.1 から他の Ti 粉末(17μm，45μm)および TiH_2 粉末(45μm)焼結体と比較して，TiH_2 粉末(6μm)焼結体のみビッカース硬さが高い値を示していることがわかる．また，Fig.3.3 の SEM 像をみると，TiH_2 粉末(6μm)の場合，Ti 粉末(17μm)に比べ，TiB ウィスカの量が多く生成されている．粉末の粒径が小さいことで比表面積が増加し，反応が促進されたと考えられる．また，酸素含

１：日大理工・院(前)・航宇、２：日大理工・学部・航宇、３：日大理工・教員・航宇

有率が増加すると硬さも上昇するという報告がある[3]．母材の酸素含有率(mass.%)は Ti 粉末(17μm：0.26%，45μm：0.19%)，TiH_2 粉末(6μm：0.7%，45μm：0.19%)であり，TiH_2(6μm)粉末のみ他の粉末と比較し多い．そのため TiH_2 粉末(6μm)のみ他の焼結体と比較しビッカース硬さが高い値を示したと考えられる．

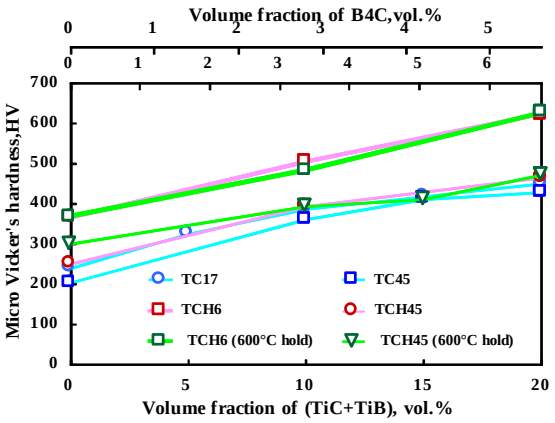
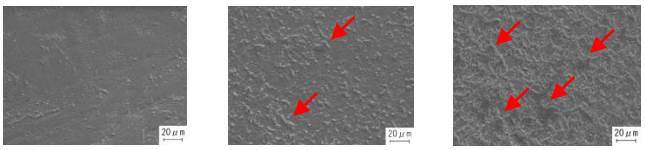
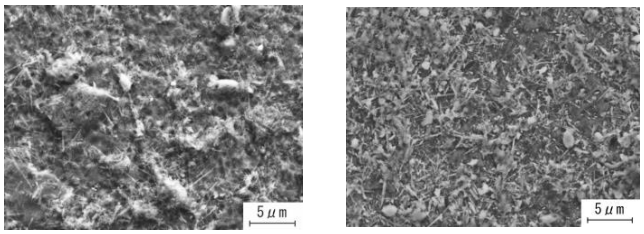


Fig.3.1 Vickers hardness of TiB+TiC/Ti and TiB+TiC/TiH_2 with different volume fraction of TiB+TiC



a)TiB+TiC (0vol.%)/Ti17　b)TiB+TiC (10vol.%)/Ti17　c)TiB+TiC (20vol.%)/Ti17

Fig.3.2 SEM micrographs of composite



a)TiB+TiC(10vol.%)/Ti17　b)TiB+TiC(10vol.%)/$TiH_2$6

Fig.3.3 SEM micrographs of composite

3.2　B_4C 添加による引張強度の変化

Fig.3.4 に B_4C 各体積含有率における焼結体の引張強度を示す．母材が純 Ti 粉末(17μm，45μm)のとき，B_4C の添加量増加に伴い，引張強度も増加している．また，それぞれ TiB+TiC が 10vol.%，15vol.%のとき引張強度のピークが得られた．TiB+TiC(10vol.%)/Ti17 焼結体において 1058MPa の最も高い引張強度の値を得ることができた．

母材が TiH_2 粉末(6μm，45μm)のとき，作製後の焼結体に目視で確認できるほどの空孔が存在した．TiH_2 粉末の場合，450℃付近で水素分解が始まり，600℃付近で多量の水素発生が生じるため[2]，焼結中に水素分解が生じ，水素が発生したためだと考えられる．そのため，600℃で 15 分間の保持時間を設けた結果，$TiH_2$45 粉末の場合のみ強度の向上がみられた．TiH_2 粉末(6μm)の場合 600℃で 15 分間の保持時間を設けても引張強度の向上はみられなかった．Fig.3.4 から Ti 粉末(10vol.%)において B_4C を添加すると引張強度の上昇がみられたが，Ti 粉末(20vol.%)では，低下している．TiB および TiC が多量に生成されると引張強度が低下する傾向にあるといえる．TiH_2 粉末(6μm)の場合，ビッカース硬さ同様，TiB および TiC が多量に生成されることで強度の向上がみられなかったと考えられる．

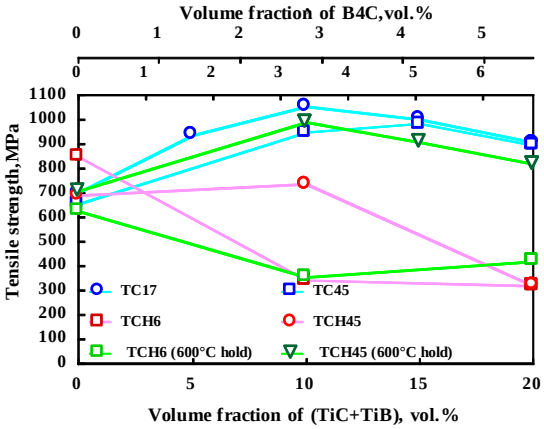


Fig.3.4 Tensile strengths of TiB+TiC/Ti and TiB+TiC/TiH_2 with different volume fraction of TiB+TiC

4.　結言

本研究の結果より以下の諸点を明らかにした．

1) TiB+TiC(10vol.%)/Ti17 において 1058MPa と最も高い引張強度が得られた．
2) TiH_2 粉末(6μm)焼結体のみ他の粉末焼結体と比較し，ビッカース硬さの上昇がみられた．
3) 全体的に TiH_2 粉末より Ti 粉末の方が比較的高い引張強度が得られた．
4) TiH_2 粉末(45μm)では 600℃で 15 分間保持することにより引張強度が向上し，Ti 粉末同等の強度を得ることができた．

5.　参考文献

[1] 出井 裕，滝澤隆寛，金澤博祥，山林久美子：「B4C/Ti－6Al－4V の焼結性および機械的特性への純 Ti および TiH2 添加による影響」　日本材料科学学会誌 Vol50, No5, pp.192-197 2013
[2] 三本崇哲，中西 望，梅田純子，近藤勝義：「水素化チタンの熱分解反応を利用した純チタン粉末材の創製」　高温学会誌　Vol.37, No.6, pp.326-331 2011
[3] 仲井正昭，新家光雄，赤堀俊和，石川浩史，小川道治：「生体用 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr 合金のミクロ組織および機械的性質に及ぼす酸素含有量の影響」　日本金属学会誌　Vol.72 No.12, pp960-964 2008