

Ti 粉末加圧焼結時の超音波付与による高密度化

堀口勝三*¹・森山実*²

Densification of Ti powder compact during hot-press sintering with ultrasonic vibration

HORIGUCHI Katsumi and MORIYAMA Minoru

The sintering promotion effect was investigated based on the both cases where 28kHz and 20kHz ultrasonic waves were applied and not applied during hot-press sintering of Ti powder. The promotion effect was evaluated by relative density, tensile strength, Vickers hardness, electrical conductivity, and SEM microstructure observation.

As a result, when the hot-press pressure was 40MPa and the sintering time was 10 minutes in the Ar inert gas atmosphere, great promotion was obtained at 800°C. For example, the relative density could be improved from 84.4% to 95.6% (at 20 kHz), and the tensile strength could be improved from 291MPa to 592MPa (at 20kHz). However, at a lower temperature at 600 and 700°C and a higher temperature of 900°C, the improvement range became smaller.

キーワード：超音波，ホットプレス焼結，Ti 粉末，高密度化，高強度化

1. 緒 言

純金属チタン(Ti)は、融点 1668°C、密度 4507 kg/m³、電気伝導度 1.82 MS/m、引張強さ 340~510 MPa、ビッカース硬度 1.57 GPa、ヤング率 106.3GPa を有し、比強度が大きく、耐食性も良好な金属である。合金化や熱処理により、引張強度は約 900 MPa 程度まで向上できる。但し、大気中で加熱すると酸素などと化合するので、取扱いには注意を要する。

金属粉末やセラミックス粉末を出発原料とした場合、バルク材を得るときは、従来から型を用いた焼結を行い、所望の形状を得てきた。焼結促進の駆動エネルギー源として熱および圧力(ひずみ)エネルギーを利用し、焼結法として、常圧焼結法、ホットプレス(Hot Press)法、HIP 法(Hot Isostatic Press, 熱間等方圧成形)などが行われている¹⁾。近年は、さらに、レーザ、プラズマやマイクロ波(電磁波)などの高エネルギー密度媒体をアシストしながら能率よく焼結を行う方法が開発され、生産効率の向上を図り、おおきな成果をもたらしている^{2),3)}。しかし、これらの高エネルギー

密度の発生には電源設備も含め比較的大規模な装置が必要となり、高価格となる課題もある。

筆者らは、比較的簡単な装置で発生できる超音波の振動エネルギー(音響エネルギー)に着目し、このエネルギーをアシスト(付与)しながら金属粉末の焼結を行い、相対密度、焼結の促進および焼結体の強度向上の可能性などを実験で調べた。その結果、800°C付近の温度での Ti 粉末のホットプレス焼結に対して、焼結促進効果や引張強度の向上が見られたので、以下に報告する。

なお、常温で型内の粉末に超音波あるいは振動を当て、粉末の充填密度を高めることは行われているが、高温での粉末の加圧焼結に超音波エネルギーを利用して焼結促進を図った例については報告が見当たらない。また、実用装置も市販されていない。超音波の発生については、比較的小規模な設備で可能であり、超音波付与による生産効率の向上も期待できる。

2. 実 験

2-1 実験概要

純 Ti 金属粉末を円筒金型に詰めた状態で、Ar 不活性ガス雰囲気中、所定の焼結温度(600~900°C)まで加

*1 工学科機械ロボティクス系教授

*2 長野工業高等専門学校名誉教授

原稿受付 2022年5月20日

熱し、焼結温度一定に保ちながら、加圧(40MPa)と共に超音波(固有振動数 20 kHz または 28 kHz のランジュバン型超音波振動子)を SUS303 金型内の Ti 金属粉末に付与した。超音波を付与しながら所定時間(2~10 分)加圧後、加圧、加熱、超音波の付与を同時に停止し、温度低下後(80℃以下)、Ti 粉末焼結体を取り出した。得られた焼結体について、相対密度、引張強度、ビッカース硬度、電気伝導度などの特性調査を行い、超音波による加振の影響を評価した。

実験装置の概要、装置設計の詳細、実験手順の詳細は、本校紀要の別紙論文⁴⁾に記したので、本論文での詳細説明は割愛する。金型および軸材料としてステンレス鋼(SUS303)を選定し、その伝搬速度 u は、縦波の平行平面波と仮定して $u = 4902\text{m/s}$ と求め、波長 λ は、約 20kHz の場合は $\lambda = 0.2475\text{m}$ 、約 28kHz の場合は $\lambda = 0.1757\text{m}$ となる。従って、導波軸の主な寸法は、表 1 に示す値となるが、原理詳細は別紙論文⁴⁾による。

2-2 実験に用いた超音波振動子

表 2 に、実験で用いたボルト締めランジュバン型超音波振動子(BLT)の特性を示す。ランジュバン型振動子は、2 個の金属ブロック間に圧電素子を挟んで一体構造とした振動子で、高電力、高振幅の縦波振動の発生が可能であり、工業的には、強力な超音波発生源として多用されている。

2-3 実験方法

実験に用いた Ti 粉末は、(株)大阪チタニウムテクノロジー製 TMP-350 粉末で、粒径 45 μm 以下のもの

を用いた。1 回の焼結の試料量は 12 g である。実験条件の一覧を表 3 に示す。実験は、超音波を付与した場合と付与しない場合の両者を比較評価したが、その実験パラメータとして、①焼結温度、②焼結時間、以上 2 点の影響を調べた。作製した Ti 焼結体の試料サイズは、約 $\Phi 30 \times 4\text{ t mm}$ である。

焼結体試料の密度測定は、円筒型焼結体の質量を体積で除することにより求めた。Ti の理論密度(4507kg/m³)を基準として、相対密度を算出した。引張強度は、円筒型試料から断面約 4×4mm の矩形棒状試験片を切り出し、5mm/min のクロスヘッド速度で試験した。ビッカース硬度は、質量 1kg(9.8N の荷重)を印加して、生じた圧痕の対角線長さより求めた。電気伝導度は、引張試験と同じ試験片を用いて、4 端子法⁵⁾を用いて、スパン長 17mm 間の電圧降下と試料通過電流を測定して求めた。

3. 結果と考察

3-1 相対密度

図 1 および図 2 に、ホットプレス焼結時に超音波(固有振動数 20kHz および 28kHz)を付与しながら焼結した場合と超音波を付与しない場合について、相対密度におけるホットプレス焼結温度依存性(焼結時間は 10 分一定)および時間依存性(焼結温度 800℃一定)をそれぞれ示す。

図 1 より、超音波を付与しない場合、相対密度は、焼結温度 600℃における 63.4%から 900℃における 94.7%までほぼ直線的に向上した。この状態にさらに

表1 超音波振動子(縦波)と導波軸との位置関係

振動子の固有振動数 f [kHz]	波長 λ [m]	導波軸の支持長 S [m]	導波軸の長さ L [m]	導波軸径 d [mm]
20 kHz	0.2475	0.0618 ($\lambda/4$ 値)	0.2475 (1.0λ 値)	0.030
28 kHz	0.1757	0.1317 ($3\lambda/4$ 値)	0.3514 (2.0λ 値)	0.030

表2 実験に用いたランジュバン型超音波振動子の特性値

固有振動数 f [kHz]	振動子の型番 およびメーカー	振動子径 [mm]	アドミッタンス X [mS]	容量 C [pF]	最大許容 電力 P_a [W]
19.8 (約 20)	HEC-3020P2B 本多電子(株)製	30	20	2900 pF	200 W
27.9 (約 28)	FBL28252SSF-FC 富士セラミックス(株)製	25	30	2300 pF	100 W

表3 実験条件

	①ホットプレス (HP) 圧力と 超音波付与の影響の調査実験	②ホットプレス時間と 超音波付与の影響の調査実験
ホットプレス温度 [℃] (加熱速度) [℃/min]	600, 700, 800, 900 (15)	800 (一定温度) (15)
ホットプレス時間 [min]	10	2, 5, 10
ホットプレス圧力 [MPa]	40	40
超音波の付与(20, 28kHz)	付与の有無 (付与した場合としない場合)	付与の有無(付与した場合としない場合)

超音波を付与すると、特に、中域焼結温度の 700℃と 800℃での相対密度が著しく向上した。例えば、800℃では、28 k Hz の超音波付与で 7.4%、20 k Hz の付与で 11.3%の向上となった。ただし、比較的低温の 600℃と高温の 900℃では、相対密度の向上は殆どなく、焼結促進には、促進に適する温度帯域があると言える。この温度帯域の存在は、Ni 金属粉末の場合も見られた⁴⁾。図 2 より、超音波付与時間の影響については、相対密度は、いずれの焼結時間においても超音波付与の効果が見られ、20 k Hz の場合 10.7~11.7%、28 k Hz の場合 2.7~7.4%の向上が見られた。超音波付与時間の影響は、28 k Hz では時間に比例して相対密度が向上したが、20 k Hz では、わずか 2 分間でも大きく向上し、時間依存性は小さかった。

なお、20kHz と 28kHz の超音波では、20kHz の場合の方が一般に大きな相対密度の向上が認められたが、これには、周波数の差の他に、振動子の許容電力⁴⁾の差 (20 k Hz は約 200W、28 k Hz は約 100W) が関係していると思われる。20kHz 振動子の方が大きな振動エネルギーが付与できるためと考えられる。

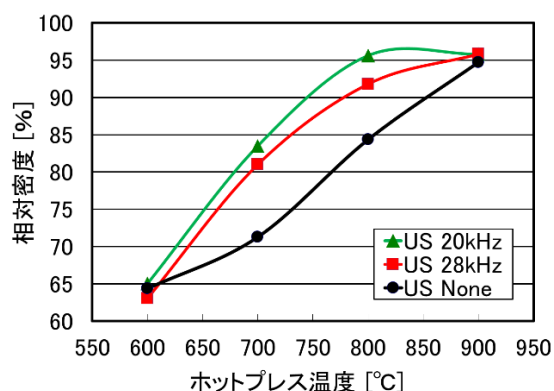


図 1 相対密度に及ぼすホットプレス(HP)温度の依存性 (Ar ガス雰囲気中, HP 時間 10 分, HP 圧力 40MPa)

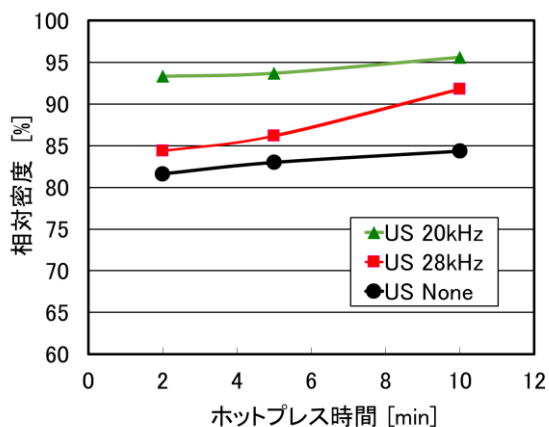


図 2 相対密度に及ぼすホットプレス(HP)時間の依存性 (Ar ガス雰囲気中, HP 温度 800℃, HP 圧力 40MPa)

3-2 引張強度

図 3 および図 4 に、前節と同様に、超音波を付与した場合としない場合について、引張強度におけるホットプレス焼結温度依存性および焼結時間依存性をそれぞれ示す。まず、焼結温度が 600℃と 700℃では、超音波の付与の有無にかかわらず、引張強度はほぼゼロであった。また、引張強度は、28kHz の超音波付与の場合は、付与しない場合と比較してほとんど向上が認められなかった。20kHz の場合は、800℃のところで 301MPa の向上が見られ、付与しない場合の約 2.0 倍まで向上した。また、図 4 の 800℃における焼結時間依存性をみても、28 k Hz 付与の場合は強度向上が見られず、20 k Hz 付与の場合は 301~459MPa の大幅な向上が見られた。これらの図と、図 3 および図 4 に示す相対密度と比較すると、相対密度の変化に必ずしも対応していない特性を示している。800℃で 10 分間超音波を付与しない場合の引張強度は 291MPa で、純 Ti 板の強度 320MPa の 91%程度であるが、20 k Hz の超音波を付与した場合は 592MPa で、1.85 倍の強度が得られた。

一般に粉末冶金法により製作した焼結体は気孔が含まれ、熔融・圧延・熱処理により得た板材と比較すると低い強度となるが、20 k Hz 超音波を付与し

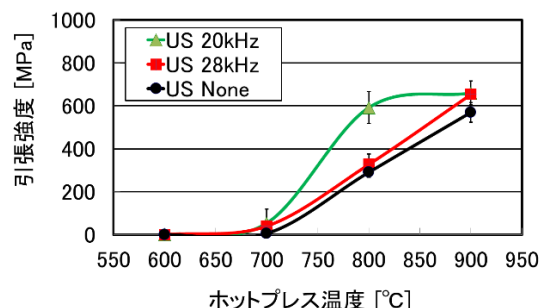


図 3 引張強度に及ぼすホットプレス(HP)温度の依存性 (Ar ガス雰囲気中, HP 時間 10 分, HP 圧力 40MPa)

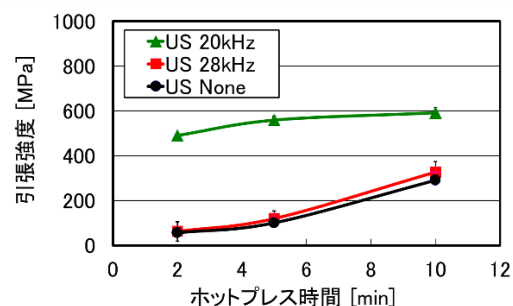


図 4 引張強度に及ぼすホットプレス(HP)時間の依存性 (Ar ガス雰囲気中, HP 温度 800℃, HP 圧力 40MPa)

た場合はかなり高い強度が得られたと言える。超音波により生じたひずみや残留応力が影響している可能性がある。

3-3 ビッカース硬度

図5および図6に、前節と同様に、超音波を付与した場合としない場合について、ビッカース硬度におけるホットプレス焼結温度依存性および焼結時間依存性をそれぞれ示す。

図5に示す焼結温度依存性については、焼結温度が高いほど硬度は高い値を示した。しかし、900℃においては、超音波付与の有無にかかわらずほぼ一致、若しくは、付与なしの場合の方が若干高い値を示した。また、図6に示す時間依存性は、超音波の付与の有無にかかわらず、0.85~1.0 GPa のほぼフラットな値を示した。金属の中では高い硬度を示し、鋼(中炭素鋼および高炭素鋼)の焼入れ材の硬度に匹敵する。

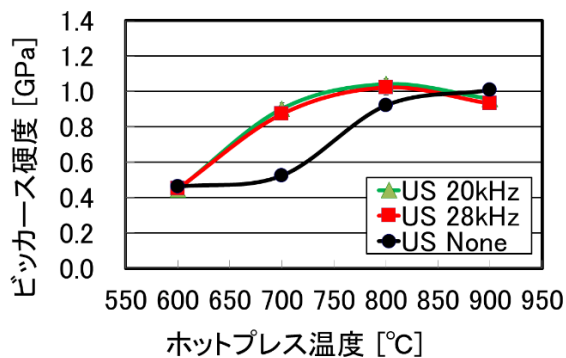


図5 硬度に及ぼすホットプレス(HP)温度の依存性
(Ar ガス雰囲気中, HP 時間 10 分, HP 圧力 40MPa)

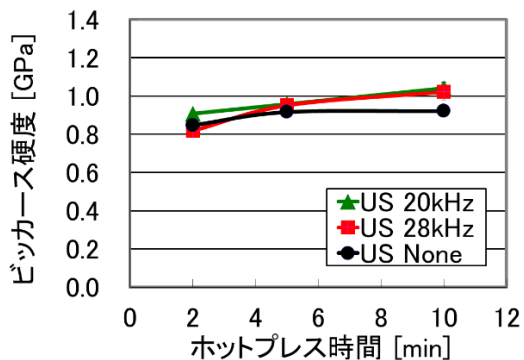


図6 硬度に及ぼすホットプレス(HP)時間の依存性
(Ar ガス雰囲気中, HP 温度 800°C, HP 圧力 40MPa)

3-4 電気伝導度

図7および図8に、超音波を付与した場合としない場合について、電気伝導度におけるホットプレス

焼結温度依存性および焼結時間依存性を示す。電気伝導度は、図7に示すように、焼結温度に比例して向上し、全体として0.40~1.69MS/mを示した。純銅(64.5MS/m)の約1/65程度の値である。また、温度依存性については、超音波の付与の有無により異なる特性を示し、図1に示した相対密度特性と似た傾向を示した。

ホットプレス時間依存性の変化は、図8に示すように小さく、こちらも図2に示す相対密度の変化に対応していた。

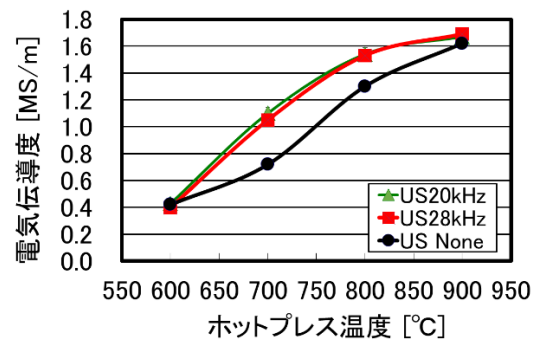


図7 電気伝導度に及ぼすホットプレス(HP)温度の依存性
(Ar ガス雰囲気中, HP 時間 10 分, HP 圧力 40MPa)

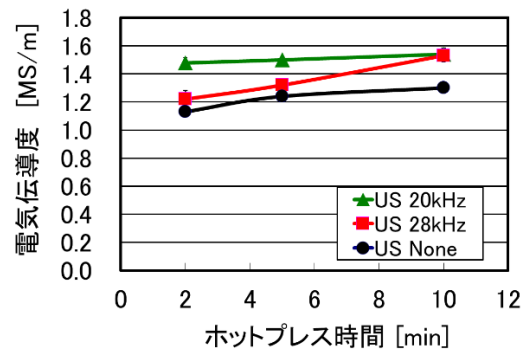


図8 電気伝導度に及ぼすホットプレス(HP)時間の依存性
(Ar ガス雰囲気中, HP 温度 800°C, HP 圧力 40MPa)

3-5 組織観察

図9および図10に、超音波を付与しない場合と20kHzの超音波を付与した場合について、走査型電子顕微鏡(SEM)組織におけるホットプレス焼結温度依存性と時間依存性をそれぞれ示す。図9に示す焼結温度依存性については、一般に、焼結温度が高い程気孔量が減り緻密化が進んでいる。超音波の付与の有無にかかわらず、600℃と700℃ではまだ粉末形状が残る、焼結はほとんど進んでいない。800℃では、超音

Ti 粉末加圧焼結時の超音波付与による高密度化

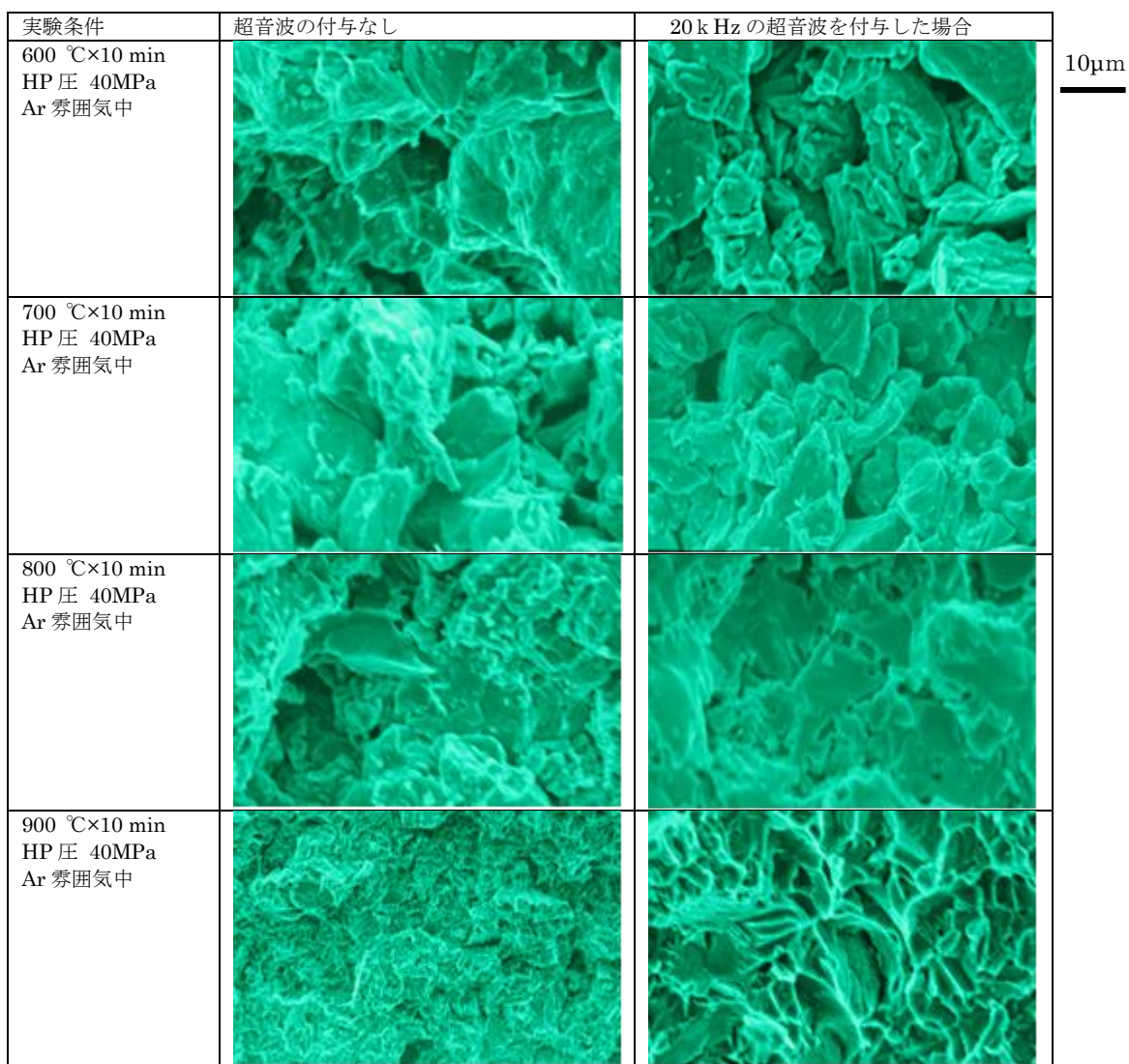


図9 走査型電子顕微鏡 (SEM) 組織に及ぼす 20 k Hz 超音波の付与の有無とホットプレス(HP)温度の影響

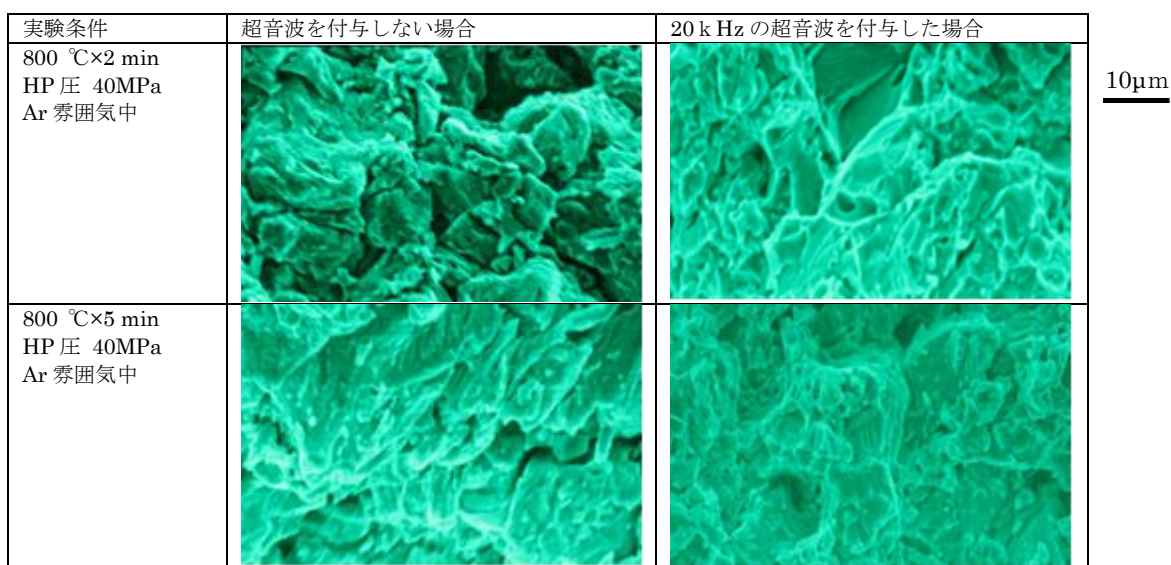


図10 走査型電子顕微鏡 (SEM) 組織に及ぼす 20 k Hz 超音波の付与の有無とホットプレス(HP)時間の影響

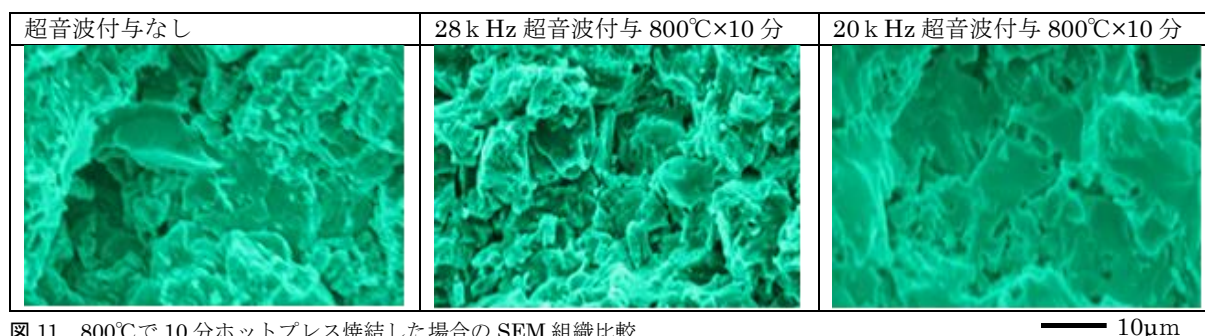


図 11 800°Cで10分ホットプレス焼結した場合のSEM組織比較

波付与しない場合に組織中に気孔が一部見られ、高密度化は不十分である。一方、20kHzの超音波を付与した場合は気孔がわずかに残る程度で、焼結が進み、緻密化している。900°Cでは、超音波付与しない場合は焼結がかなり進行し、気孔もほとんどなく、緻密な組織が得られた。一方、20kHzの超音波を付与した場合は、緻密化は進んでいるが疲労組織に見られるような波打った組織が観察された。900°Cにおいては、相対密度、引張強度共に超音波付与した場合の方が付与しない場合よりもわずかに高いが、この波打った組織は、強度や電気特性に大きな影響を与えていない。図 10 に示す 800°Cにおける時間依存性については、本図(2分および5分)と図9に示す 800°C×10分の組織と組み合わせると、焼結時間2分のとき、超音波を付与しない場合はかなり気孔が残る焼結が進んでいないが、付与した場合は焼結が進み、超音波の付与効果が認められる。また、超音波を付与した場合、5分の焼結時間で十分緻密化できている。

図 11 に、800°C×10分のホットプレス焼結における超音波付与なし、28 k Hz 超音波付与、20 k Hz 超音波付与の場合の走査型電子顕微鏡(SEM)組織比較写真を示す。28 k Hz 超音波を付与した場合、組織上から見ても緻密化が進んでいないと判断され、これに対応して、図 3 に示した引張強度においても向上が見られない。28 k Hz と 20 k Hz の超音波は、周波数が異なることの他に許容電力も異なるので(表 2 参照)、単純な比較はできない。

4. 総括

Ti 粉末のホットプレス焼結時に 28 k Hz および 20 k Hz 超音波を付与し、付与しない場合を基準として、焼結促進効果を調べた。焼結促進効果は、相対密度、引張強度、ビッカース硬度、電気伝導度、および SEM 組織観察により評価した。

その結果、Ar 不活性ガス雰囲気中、ホットプレス圧

40MPa、焼結時間 10 分一定とし、ホットプレス温度が 600 および 700°Cの比較的低温の場合は超音波付与の効果は小さかったが、800°Cの場合は大きな促進が得られた。例えば、800°Cでは、相対密度が 84.4%から 95.6%(20 k Hz 時)に、引張強度が 291MPa から 592MPa(20 k Hz 時)まで向上できた。しかし、さらに高温の 900°Cにおいては、特性は向上するものの、向上幅は小さくなった。Ti 粉末のホットプレス焼結の場合、800°C付近に大きな超音波付与効果が得られる焼結温度帯があることが分かった。

参考文献

- 1) L. Sousa, A.C. Alves, A. Guedes, F. Toptan: "Corrosion and tribocorrosion behaviour of Ti-B₄C composites processed by conventional sintering and hot-pressing technique", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.885, No.161109, pp.1-12 (2021. 12)
- 2) Ming Hou, Shenghui Guo, Li Yang, Ehsan Ullah, Jiyun Gao, Tu Hu, Xiaolei Ye, Longtao Hu: "Microwave hot press sintering: New attempt for the fabrication of Fe-Cu alloyed matrix in super-hard material", *Powder Technology*, Vol.356, pp.403-413(2019.8)
- 3) Corson L. Cramer, Alexander D. Preston, Kaka Ma, Peeyush Nandwana: "In-situ metal binder-phase formation to make WC-FeNi Cermets with spark plasma sintering from WC, Fe, Ni, and carbon powders", *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, vol.88, No.105204, pp.1-5 (2020.1)
- 4) 堀口勝三, 森山実: 超音波加振型加圧焼結法による Ni 粉末の焼結促進と高強度化. 長野工業高等専門学校紀要, 第 56 号, 1-4(2022.6)
- 5) 中澤達夫, 藤原勝幸, 押田京一, 服部忍, 森山実: 電気・電子材料, pp.144-148, コロナ社(2005.1)