

## 放電プラズマ焼結法を用いた金属とセラミックスの焼結

～Ti・6Al・4V／Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 傾斜機能材料の試作～

分析課 小林 正和

Sintering of Metal Materials and Ceramics by Spark Plasma Sintering Method  
～Development of Ti・6Al・4V/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Functionally Graded Materials～

Masakazu KOBAYASHI

昨年度、県内企業と共同研究で「Ti・6Al・4V／ZrO<sub>2</sub> 傾斜機能材料の開発」で試作した素材を、超音波分散機用振動先端工具に応用することで、工業用材料としての用途開発に成功した。

この報告は、前実験で用いた ZrO<sub>2</sub> 粉末を、ZrO<sub>2</sub> 粉末より安価で易焼結性と言われる Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に代えた傾斜機能材料を試作するための実験を行ったものである。

## 1. はじめに

本研究は、粉末冶金の一手法である放電プラズマ焼結 (Spark Plasma Sintering: 以下 SPS) 法を用いて、金属とセラミックスを傾斜配分した焼結傾斜機能材料を試作して、工業材料としての用途開発を目的としている。

昨年度、県内企業との共同研究で「チタン合金 (以下: Ti・6Al・4V) / ジルコニア粉末 (以下: ZrO<sub>2</sub>) 傾斜機能材料の開発」で試作した素材を、超音波分散機用振動先端工具に応用することで、工業用材料としての用途開発に成功した。

この報告は、前実験で用いた ZrO<sub>2</sub> 粉末を、ZrO<sub>2</sub> 粉末より安価で易焼結性と言われるアルミナ (以下: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) に代えた傾斜機能材料を試作するために Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の単味焼結実験を行い、その最適焼結条件を見出すと共に、得たデータを基に Ti・6Al・4V と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とを重量パーセントで 10 パーセントづつスライド配合した混合粉末の焼結実験を行ない、傾斜機能材料創製のための評価試験を行った。

## 2. 実験方法及び装置

## 2.1 装置

実験に用いた SPS 装置は、住友石炭 (株) 製 SPA-1030 型である。この装置の特徴は、圧粉粒子間に直接直流パルス状の電気エネルギーを投入し、火花放電により瞬時に発生する高温プラズマの高エネルギーを熱拡散・電界拡散などへ効果的に利用することで、従来法に比べて短時間、低温度で

焼結を可能とする。

## 2.2 原料粉末

本実験に用いた Ti・6Al・4V 粉末は、東邦チタニウム (株) 製 (TSA150) および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末は、大明化学工業 (株) 製 (TM-DA) である。原料粉末の混合は、乳鉢を用いた。成分分析値を表 1, 2 に示す。

表 1 Ti・6Al・4V 成分値 (%)

| Ti    | Fe    | Si   | Mn    | Mg   | C     |
|-------|-------|------|-------|------|-------|
| >90   | 0.03  | 0.01 | <0.01 | 0.01 | >0.01 |
| Cl    | N     | O    | H     | Al   | V     |
| <0.01 | <0.01 | 0.18 | 0.02  | 5.8  | 3.9   |

表 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分値

| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 99.99 (%) |    |    |    |       |  |
|--|----|----|----|-------|--|
| Na                                       | K  | Fe | Mn | Cr    |  |
| 8  | 3  | 8  | <1 | <1    |  |
| Ca                                       | Mg | Cu | Si |       |  |
| 3  | 2  | 1  | 15 | (ppm) |  |

## 2.3 焼結

2.3.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の単味焼結

粉末の焼結条件は、温度、圧力、時間が重要な因子となり、これらの条件選定は粉末の物性及び文献を参考にすが、すべての条件を一義的に選定できないので、使用粉末を一定条件下 (ここでは圧力・時間を一定) で予備焼結を試み、温度

変化に伴う粉末の収縮，膨張をグラフ化して焼結の温度範囲を絞り込んだ。

加圧力は 34.3Mpa，昇温時間は毎分 373K とした。温度測定は，室温から 1273K までは K タイプ 熱電対，それ以上は放射温度計を用いて型の側面を測定した。焼結型は，黒鉛ダイを用い，ダイと粉末の剥離に 0.2mm の黒鉛薄板を内壁に巻いた。

2. 3. 2 混合粉末の焼結

混合粉末は，重量パーセントで 10 パーセントスライド配合した粉末を個々に焼結をした。

2. 4 密度測定

密度測定は，試料に流動パラフィンを塗布した後，アルキメデス法によって次式から求めた。

$$\text{見掛け密度} = W1 / (W2 - W3) \quad \text{g} / \text{cm}^3$$

W1：試料の空気中での重量 (g)

W2：試料に流動パラフィンを塗布した後の重量 (g)

W3：W2 を水中ではかった重量 (g)

$$\text{相対密度} = (\text{見掛け密度} / \text{理論密度}) \times 100\%$$

2. 5 組織観察

傾斜配分した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Ti・6Al・4V の混合粉末の焼結は，耐水研磨紙で 600 番まで研磨した後，0.3 μm のアルミナペーストで鏡面研磨した。腐食液は，蒸留水 100ml，硝酸 6ml，フッ化水素酸 3ml の混合液を用いた。

3. 結果および考察

3. 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末の予備焼結

予備焼結の結果から，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は室温から 1173K 近傍まで膨張し，温度上昇と共に 1373K から 1573K まで急激に収縮し，1573K を超えるとわずかに膨張に転じた。混合粉末も Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と相似的に変化した，その変位量は少なかった。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末と (50% Ti・6Al・4V+50%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 混合粉末及び前実験データからの Ti・6Al・4V 粉末の予備焼結における収縮，膨張変位を図 1 に示す。

3. 2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の単味焼結

予備焼結の結果から，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の単味焼結は，焼結温度を 1373K，1473K，1573K の 3 条件，加圧力を 24.5Mpa，34.3Mpa，44.1Mpa の 3 条件の組み合わせで行った。昇温は，目標温度のマイナス 423k までは，毎分 373k，マイナス 373k までは毎分 323k，マイナス 298k までは毎分 298k，保持時間は 3 分とした。

3. 3 混合粉末の焼結

傾斜配分した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Ti・6Al・4V の混合粉末の

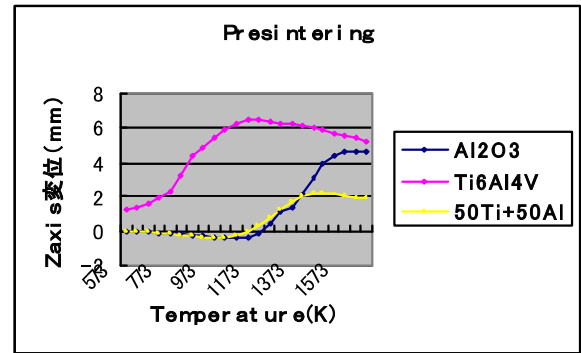


図 1 粉末の収縮・膨張変位

表 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 焼結体の相対密度 (%)

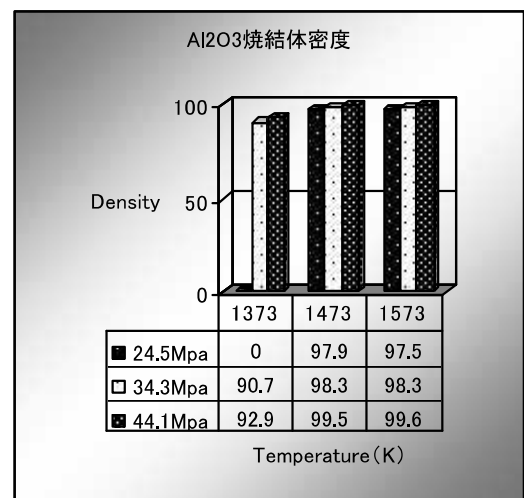


表 4 混合粉末焼結体の相対密度 (%) (加圧 44.1MPa 焼結温度 1523k)

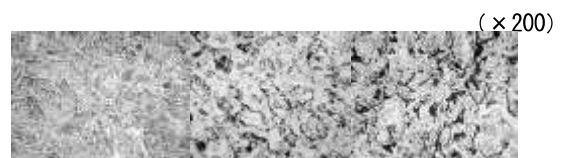
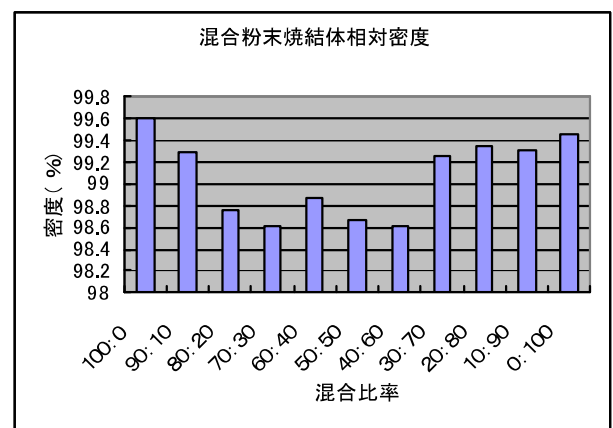


写真 1100%Ti・6Al・4V 写真 2 90:10 写真 3 80:20

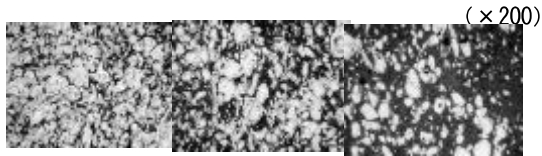


写真4 70:30 写真5 60:40 写真6 50:50



写真7 40:60 写真8 30:70 写真9 20:80

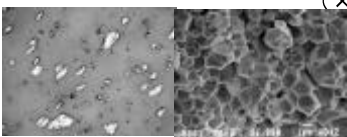


写真10 10:90 写真11 100% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

焼結は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の単味焼結の結果から焼結温度 1523k, 加圧力 44. 1Mpa で行った。昇温は、単味焼結と同一で行った。

### 3. 4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単味焼結体の密度

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の単味焼結及び混合粉末の密度測定の結果を、表3, 4に示す。

### 3. 5 焼結体の組織観察

Ti・6Al・4V 単味 及び 10%スライド配合した混合粉末焼結体の光学顕微鏡による組織を写真 1～10 に示す。また、写真 11 に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単味焼結体、写真 11, 12 に割れを生じた焼結体の電子線マイクロアナライザ観察写真を示す。

## 4. まとめ

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の単味焼結は、予備焼結の結果から焼結温度を 1373K, 1473K, 1573K の 3 条件, 加圧力を 24. 5Mpa, 34. 3Mpa, 44. 1Mpa の 3 条件の組み合わせで行い、焼結体の評価は相対密度で行った。

- 1) 焼結温度 1373K では、加圧の高い 44. 1Mpa でも 92. 9%と低く、24. 5Mpa では未焼結のため密度測定ができなかった。
- 2) 焼結温度 1473K, 1573K では、加圧 44. 1Mpa で 99. 5%以上密度が得られた。また、加圧の低い側でも 97. 5%～98. 3%の相対密度を得た。

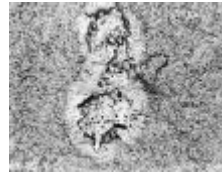


写真12 100% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



写真13 10% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- 3) 1), 2) から、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の単味焼結は、焼結温度 1473K～1573K, 加圧 44. 1Mpa 以上で 99. 5%を超える焼結体を得ることができる。
- 4) 焼結体に割れを生じるものが多かった。この原因を探るために、電子線マイクロアナライザで分析した結果、Ti・6Al・4V 粉末の混入によるものであった。

混合粉末の焼結は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単味焼結の結果から焼結温度 1523k, 加圧 44. 1Mpa で行い、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の単味焼結と同じく相対密度で評価した。

- 1) 混合粉末の焼結では、98. 7%～99. 6の相対密度を得た。

## 参考文献

- 1) 鴫田正雄：放電プラズマ焼結システムの現状と将来性、住友石炭鉱業(株)
- 2) 小林正和：平成 13 年度研究報告