

内部にNi板を配したTi圧粉体の焼結過程 における中空形成について

On the Formation of the Hollow Space in the Sintering Process of the Ti Powder Compact Containing a Ni Plate

花立 有功* 水越 朋之*
Yūkō Hanatake Tomoyuki Mizukoshi

藤井 俊之* 辻 栄治*
Toshiyuki Fujii Eiji Tsuji

(1994年10月31日 受理)

Using Ti powder and Ni plate of 8mm in diameter and 0.3mm thick, the process to form a hollow space inner sintered body has been investigated.

The Ni plate was placed in a vicinity of center of the green powder compact which consists of Ti powder.

The influence of the compacting pressure and /or the sintering temperature on the formation of a hollow space were measured.

The results were summarized as follows.

In heating beyond the eutectic reaction temperature of Ti-Ni binary phase diagram, a little layer of clearance appeared along Ti powder-Ni plate interface regardless of the compacting pressure. In a further raising in temperature, a cylindrical hollow space of about 8mm in diameter was formed inner sintered Ti body as a result of disappearance of Ni plate.

The temperature required to form a hollow space decreased with increasing the compacting pressure. The height of a cylindrical hollow space was depended on the compacting pressure, but not the heating temperature. The higher the temperature, the lower the height.

The inner surface constructing a hollow space became smoothed as the height of a hollow space decreased.

1. 緒言

構造部材の内部に特定の空間が必要な場合、機械加工あるいは放電加工により加工されることが多い。機械加工あるいは放電加工によって加工することができる形状には必然的に制約があり、複雑に屈曲した形状の空間、内部に向かって拡張する異形状空間など、さらには密閉

空間を作製することはきわめて困難もしくは不可能である。そのためこのような空間が必要とされる場合には、例えば経路に沿って分割し、その分割面を加工後張り合わせるなどの手段にたよらざるを得なく、新たに張り合わせ面の精度や気密性など考慮する必要性が生じる。また、たとえ分割張り合わせ法であっても、作製される空間形状はやはり制約されたものになることは避けられない。

いずれにしても上述した方法では、内部に複雑な任意

* 材料技術部 金属材料研究室

形状の空間をもつ金属製品を製造するには多くの課題が残ることになる。

そこで著者らは、粉末冶金法の適用を試み、種々の方法¹⁾²⁾について検討を加え、上記課題の解決に向け取り組みを行っている。その過程の中で、空間形成材の液相への変化およびその液相の成形体粉末間空隙中への浸透による形成材の形骸による内部空間の生成法として、溶浸現象³⁾を応用する以外に新たな可能性のあることをみいだした。すなわち溶浸法は空間形成材となる溶浸材の融点以上への加熱がまず必要であり、他に濡れ性・溶解度等の条件を満足する限定された組合せにおいて可能であるのに対し、本方法は加熱過程における空間形成材と粉末間で生成する相互拡散層の変態および反応熱により発生する液相の粉末間空隙中への浸透挙動を応用するものである。したがって空間形成材の融点以上への加熱を必要としない特徴をもち、溶浸法以外の新たな組合せの合金系に適用が可能となる特色を合わせもつものである。

そこで、本研究においては、比強度が高く、また耐食性、耐熱性に優れておりながら、厳密な溶解作業管理が要求され、また難切削性であるチタン系合金について、内部に空間をもつ焼結体の製造に関し研究・開発を行ったので報告する。

2. 試料および実験方法

本実験に用いた原材料は、表1に示される化学成分および粒度分布をもつナトリウム還元Ti粉末および0.30mmの厚さに圧延された純度99.9%以上の電解Ni板である。

まず2.0gに秤量されたTi粉末を内径14.0mmの超硬ダイスに充填し、その上面に8.0mmφに打ち抜き加工された上記Ni板を中央部に水平に配置し、さらに2.0gのTi粉末を充填後、フローティングダイ法による単軸成形を行った。成形圧力は81, 126, 190, 253および313MPaの5種類であり、圧粉体の高さは、それぞれ9.6, 8.7, 8.0, 7.5および7.2mmであった。圧粉体の加熱は 10^{-2} ~ 10^{-3} Paの真空雰囲気下で行なった。炉の加熱速度は約1000Kまでは毎分30Kであり、それ以後所定の温度までは毎分10Kであった。最高加熱温度に到達した後、すぐさま冷却に

移行し、約950Kまで炉中で、それ以後電気炉を移動させることによって室温まで空冷を行なった。また、加熱・冷却過程における試料温度の測定は、成形時の上パンチ側に接する試料表面に熱電対を接触させ、その起電力の変化をマルチメーターで読み取り、温度に変換し連続的に出力させることによって記録した。

また組織観察における腐食液はクロール液に準じた組成(容積比でHF; 5, HNO₃; 15, H₂O; 140, グリセリン; 40)のものを用いた。

3. 実験結果

(1) 中空形成におよぼす加熱温度および成形圧力の影響

図1は、焼結後の円柱状試料のほぼ中央部縦断面をマクロ観察した結果の一例を示したものである。成形圧力81MPa、加熱温度1336Kの場合を図1(a)に、同一の成形圧力で加熱温度1359Kの場合の結果を図1(b)に示す。

なお、写真上方はプレス成形時の上パンチ側に相当し、下方は下パンチ側に相当する。

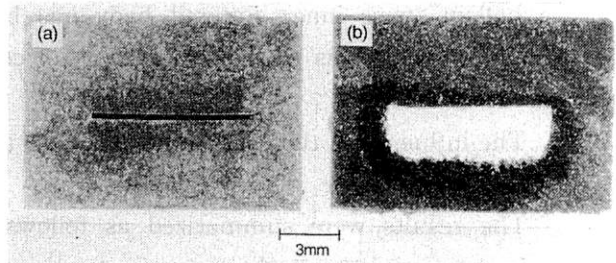


図1 真空中で(a)1336Kおよび(b)1359Kまで加熱されたTi粉末-Ni板圧粉体の縦断面のマクロ観察(成形圧力;81MPa)

Macrographs of the cross section of Ti powder-Ni plate compact heated up to (a) 1336K and (b) 1359K in vacuum. (Compacting pressure; 81MPa)

図1(a)の場合、断面中央部には圧縮成形時に挿入したNiが板状で残存していることが認められ、マクロ的には加熱前に比べ大きな変化は生じていない。一方、加熱温度を1359Kに上昇させた図1(b)においては、圧縮成形時試料内に挿入したNi板はもはや存在せず、Ni板の

表1 本実験で用いたTi粉末の組成および粒度分布

Chemical composition and particle size distribution of Ti powder used in this experiment.

Chemical composition (mass%)									
Ti	O	H	N	Fe	Cl	Na	Si	C	Mn
99.7up	0.110	0.0037	0.001	0.006	0.080	0.060	0.004	0.005	0.001
Particle size in mesh (%)									
<100	100-150	150-200	200-250	250-325	325<				
0.2	16.1	35.6	12.4	17.7	18.0				

体積よりはるかに大きな円柱状の中空が形成されていることが明瞭に認められる。また、この中空は、加熱時における試料の配置条件に関わりなく、挿入したNi板を中心として上下対象には形成されず、プレス圧縮時の下パンチ側に形成される傾向を示す。いずれにしてもNiの融点(～1725K)以下の加熱において、Ni板の消失が生じることになる。

以上は試料縦断面をマクロ観察した結果であるが、Ti粉末とNi板の界面における変化挙動を詳しく調べる必要がある。そこで253MPaで圧縮成形後、加熱温度を変えた試料について縦断面を研磨・腐食後、走査型電子顕微鏡によって組織観察した結果を図2に示す。

図2(a)は1135Kに加熱した場合の結果であるが、Niは明らかに板状のまま、しかもTi粉末とよく密着している様子がわかる。また、Niの拡散速度がTiのそれに比べ大きい不均等拡散に起因する小さな孔がNi板側に境界面に沿うようにして並んでいるのが観察される。一方、Ti側においては界面部はTi粉末中へのNiの拡散が進行して合金化が進んでいることが写真の濃淡から判別されるが、焼結はあまり進行しておらず、粉末の輪郭が識別できるほどであり、密度はそれほど上昇していないことがわかる。

1278Kまで加熱した図2(b)の場合、Niはまだ板状で残存しているが、Ni板とTi側との間に隙間が発生している様子が認められる。また界面付近におけるTi側の組織は白色相と黒色相から構成され、合金化が一段と進行している様子がうかがえる。しかも密度は写真下方のTi部に比べかなり上昇して空隙がほとんどみられないことがわかる。これら図2(a)および(b)にみられる様相はNi板の上下において大きな差異はなくほとんど同様で

あった。

それに対して加熱温度を1359Kに上昇させた図2においては、もはやNi板は消失し、図1(b)で述べたと同様、中空が形成されていることが認められる。ただ組織は図2(c)-(u)の上パンチ側と図2(c)-(d)の下パンチ側では異なった様相を呈しており、図2(c)-(d)の方が、換言すれば中空が形成されやすい傾向にある方が合金化ならびに密度の上昇が著しいことがわかる。

以上述べたように、中空の形成に加熱温度が大きな影響をおよぼすことが明らかになったわけであるが、成形圧力を種々変化させた場合、加熱温度がいかなる影響をおよぼすかについて調べた結果を図3に一括して示す。

横軸は成形圧力、縦軸は加熱温度を表わしている。

図中■印は、図2(a)にみられるようにNiが板状で残存し、しかもNi板とTi粉が密着した状態を、そして●印は、図2(b)のようにNiが板状で残存するが、Ni板とTi粉との境界に隙間が形成された状態を意味している。いずれにしてもこれら両者の場合にはNi板は残存している。

それに対して○印は、図2(c)のようにNi板はもはや存在せず、中空が完全に形成されたことを表わしている。

さらに□印は中空は形成されているが、焼結体の外表面に一部ではあるが融液が浸透・流出した“汗かき”現象がみられる状態を表わしている。

この成形圧力と加熱温度の関係を表わした図3の結果から、内部の形態は以下のように大別されることがわかる。

まずNiが板状で残存し、しかもNi板とTi粉が密着した状態は、成形圧力には関係なく加熱温度に依存して、約1215Kを表わす直線A-A'以下の領域にみられる。またNiが板状で残存するが、Ni板とTi粉との境界に隙間が生成

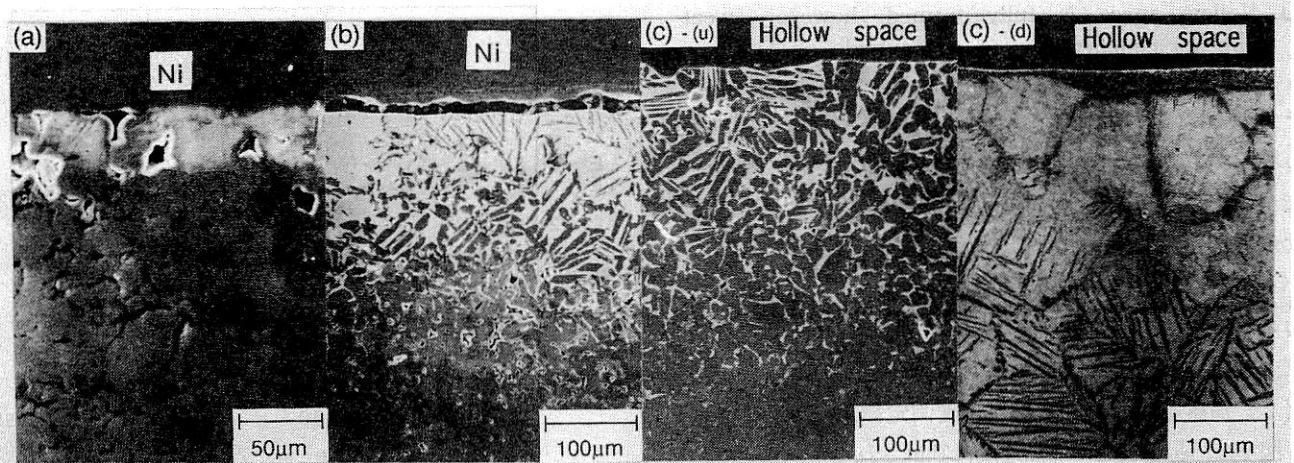


図2 (a) 1135K, (b) 1278Kおよび(c) 1359Kまで加熱されたTi粉末-Ni板圧粉体の縦断面の走査型電子顕微鏡による組織観察((u), (d)は253MPaでプレス成形したときのTi粉末とNi板の境界面の上方および下方を表わす)

SEM micrographs of the cross section of Ti powder-Ni plate compact heated up to (a) 1135K, (b) 1278K and (c) 1359K.

((u) and (d) mean upward and downward interface of Ti powder-Ni plate respectively in compacting at 253MPa.)

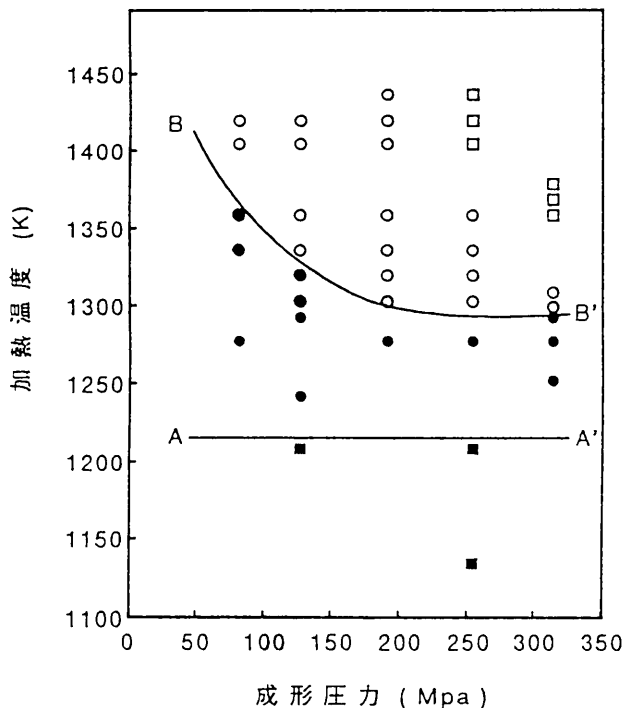


図3 中空形成におよぼす成形圧力および加熱温度の影響
 ■; Ti粉末とNi板は密着(図2(a)と同様)
 ●; Ti粉末とNi板の境界に隙間形成(図2(b)と同様)
 ○; 内部に中空が形成(図2(c)と同様)
 □; 内部に中空が形成されるが外表面に“汗かき”が発生

Influence of the compacting pressure and the heating temperature on the formation of the hollow space inner sintered Ti body.

- ; Ti powder contacts Ni plate. (similarly shown in Fig. 2 (a))
- ; A little layer of clearance appears along Ti powder-Ni plate interface. (similarly shown in Fig. 2 (b))
- ; Hollow space is fully formed. (similarly shown in Fig. 2 (c))
- ; Hollow space is fully formed, however sweat appears concurrently on the outside of Ti body.

される領域は、直線A-A'を下限、曲線B-B'を上限とする範囲であることがわかる。一方、曲線B-B'より上方が完全に中空が形成される領域であるが、中空形成に必要な最低加熱温度は成形圧力に依存し、圧力の増大にしたがって低温側に移行する傾向を示す。とくに低成形圧力の時にその影響が顕著であり、成形圧力が大きくなるにつれてほぼ一定の温度に落ち着くことがわかる。

(2) 加熱過程における試料温度測定結果

図4は、毎分10Kの加熱速度に制御された炉内における試料表面の温度変化を測定した結果である。図中(a)は81、(b)は313MPaの圧力で圧縮成形された圧粉体についての温度変化曲線である。

まず(a)の場合、昇温過程の約1155Kで吸熱反応を、そして約1215Kで再び吸熱反応を示した後、約1345Kで発

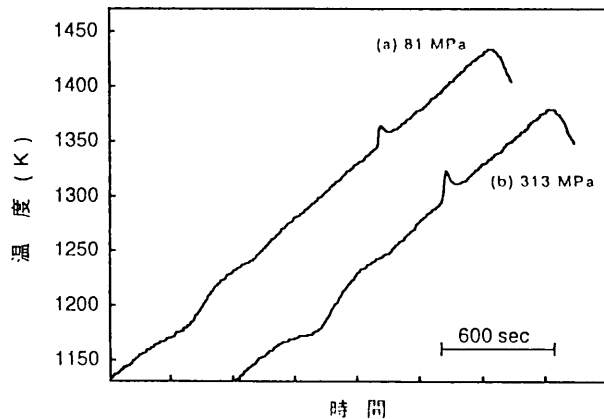


図4 加熱過程におけるTi粉末-Ni板圧粉体の温度曲線
 (成形圧力; (a)81MPa, (b);313MPa)
 Temperature curve of Ti powder-Ni plate compact during heating process. (Compacting pressure; (a) 81MPa, (b); 313MPa)

熱反応を呈し、最高加熱温度に到達する過程をたどる。一方(b)においては、約1155Kおよび約1215Kで(a)の場合と同様吸熱反応を示すが、発熱反応は約1290Kと(a)に比べ低い温度で現われることが認められ、成形圧力が増大するにしたがって発熱反応の出現温度は低下する傾向を示す。

(3) 中空の寸法

図5は、形成された円柱状の中空の高さと加熱温度との関係を、各成形圧力ごとに測定した結果である。中空の高さは、いずれの成形圧力においても加熱温度にほとんど影響されずほぼ一定の値である。しかしながら成形圧力の低い、換言すれば圧粉密度の小さい試料ほど大きな空隙が形成されていることがわかる。中空径はいずれの場合も、挿入したNi板の径である8mmφよりわずかに

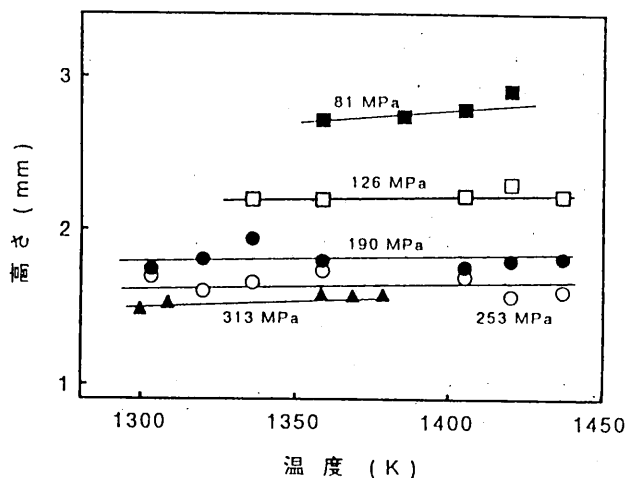


図5 各成形圧力における形成された円柱状中空の高さと加熱温度の関係
 Relationship between the height of cylindrical hollow space and the heating temperature at various compacting pressure.

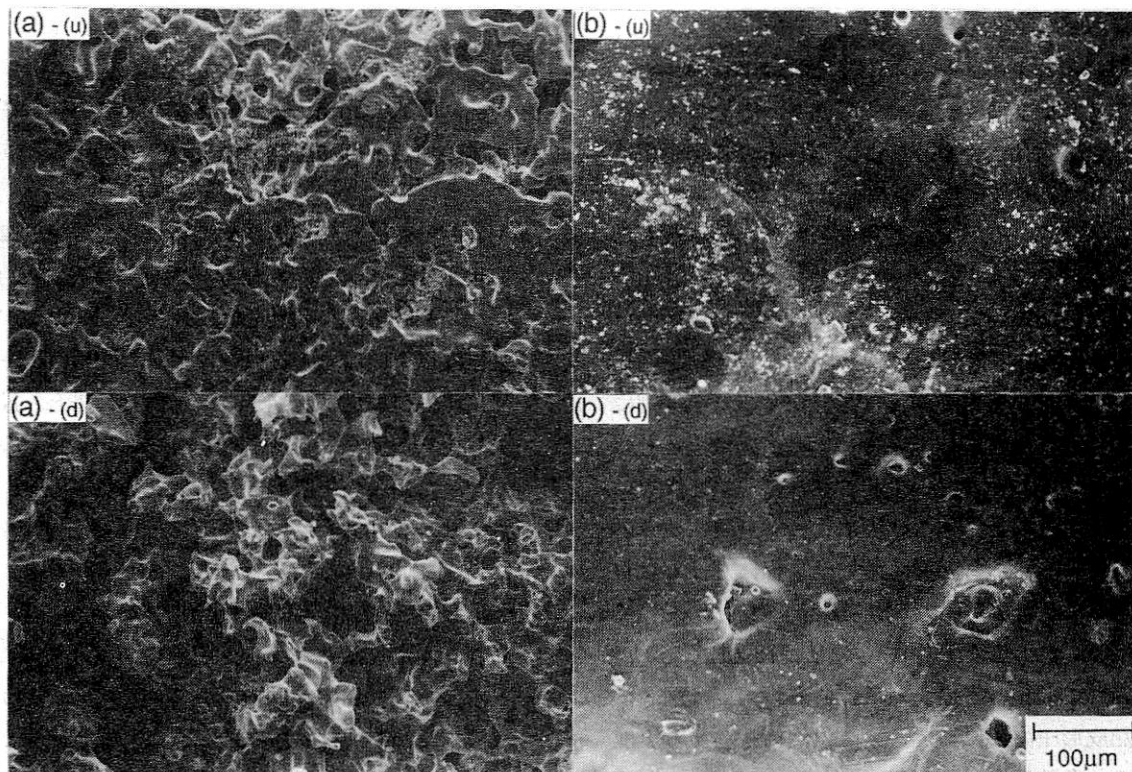


図6 中空面の走査型電子顕微鏡による観察（成形圧力；（a）81MPa、（b）253MPa
加熱温度；（a）1420K、（b）1359K）

SEM micrographs of the inner-surface constructing the hollow space. (Compacting pressure ;
(a) 81MPa, (b) 253MPa, Heating Temperature ; (a) 1420K, (b) 1359K)

大きな値を示した。

（4）走査型電子顕微鏡による中空面の性状観察

Ni板を挿入したTi圧粉体を、加熱することにより形成される内部の特異な中空形状について、形成された表面がいかなる性状であるか、走査型電子顕微鏡によって観察した結果を図6に示す。

図6（a）は81MPa、図6（b）は253MPaの圧力で成形した後、図3の中空形成に必要な曲線B-B'で表わされる下限境界温度より、それぞれ約70K高い温度の1420K、1359Kに加熱処理を施した試料の結果であり、添字（u）および（d）は圧縮成形時のそれぞれ上パンチ側、下パンチ側を意味している。

成形圧力の低い図6（a）では、多孔質であることが観察されるが、とくに図1（b）で述べたように中空が形成される方向に相当する図6（a）-（d）において顕著であり、原料として用いたTi粉末の形状よりも一段と鋭く尖った形状に変化し、凹凸が激しくなっていることが認められる。それに対して成形圧力の高い図6（b）では、両者とも凹凸はきわめて小さく、ほぼ平滑な表面性状を呈している。この結果から成形圧力すなわち粉末充填率は表面性状に大きな影響をおよぼすことがわかる。

4. 考 察

内部に厚さ0.3mmのNi板が挿入されたTi圧粉体は、加

熱温度の違いによって、内部の形態が異なることが図1あるいは図3から認められる。すなわちNiがTi粉と密着しつつ板状で残存する形態（A）、Niが板状で残存するがNi板とTi粉との境界に隙間が生成された形態（B）、そしてNi板が消失し中空が完全に形成された形態（C）のいずれかが観察される。そのいずれの形態が出現するかは、図3に示されるように成形圧力あるいは加熱温度に依存する。

TiとNiの拡散挙動に関する真島らの結果によると、粉末同志⁴⁾あるいはNi粉とTi細線の組合せ⁵⁾を用いた場合のいずれの場合においても、約1160Kの加熱の段階において金属間化合物が相互拡散の進行によって生成されていることが報告されている。本実験においても図2（a）の1135Kの加熱ですでにNiを固溶したTi、およびわずかであるが金属間化合物相の存在が認められる。したがって加熱過程における相互拡散によって生成されたTi₂Ni相とβ-Tiとの界面では、1215Kの不変系反応である共晶反応によって融液を発生することになる⁶⁾。本実験においても図4の試料温度測定結果から同温度付近において吸熱反応が観察されることから共晶反応が起きていることが推定される。これらの結果から形態（A）の出現域は1215Kの不変系反応である共晶反応にともなう融液の発生が起これない温度域であると考えることができ、本実験の図3結果において形態（A）の出現域上限が直線A-A'と成

成形圧力に関係なく一定温度で表わされることと対応する。したがって直線A-A'と曲線B-B'に囲まれた形態(B)は、上述の共晶反応にともなう生成する融液の毛細管現象による粉末間孔への浸透およびTi粉末との合金化によって形成されるものと解釈される。その結果図2(b)で示されるように、界面付近のTi部の密度の上昇がもたらされることになる。

次に中空が完全に形成された形態(C)の出現についてであるが、出現の下限温度は図3で表わされるように、成形圧力に依存し、圧力の増大にしたがって低温度側に移行するという特徴を有している。このことは上述したような不変系反応によって引き起こされた現象ではないことを意味するもので、他の要因によって発現するものとするのが妥当である。図4の加熱過程における試料の温度測定結果から成形圧力が81MPaの圧粉体においては約1345Kで、また313MPaの場合には約1290Kで発熱反応が認められている。この発熱反応の発現温度は図3における上記成形圧力下における下限温度に相当する温度であり、この発熱反応が中空形成にきわめて大きな影響をおよぼしているものと考えることができる。すなわち加熱過程に生成された固溶体相あるいは金属間化合物相が関与する急激な発熱反応によって、残存するNi部が溶融し、この融液とTiとの反応、また毛細管現象によりTi粉末間孔へ浸透した結果、流出孔として中空が形成されたものと考えられる。この急激な発熱反応が、加熱過程において生成された拡散相と深く関わりがあるとすれば、成形圧力の増大はTiとNiとの接触面積の増大をもたらし、ことになり拡散相生成を促進する結果、成形圧力の増大にしたがって下限温度は低温度側に移行するものと考えても矛盾は生じない。それに対応して図2(c)に示されるように界面付近では合金化も一段と進行し、密度も上昇するものと考えられる。いずれにしてもこの発熱反応の発現および中空形成におよぼす影響については、より詳細な検討が必要であるが、板あるいは線状のバルク材と粉末とを組合せ、焼結することにより内部に任意形状の中空間を形成することの可能性のあることが明らかになった。

5. 結 言

内部に厚さ0.3mm、8.0mmφのNi板が挿入されたTi圧粉体の加熱・焼結過程でみられる挙動を要約すると以下ようになる。

- (1) 圧粉体は、加熱温度の違いによって、内部形態が変化することが認められる。すなわち成形圧力に関わりなくTi-Ni系平衡状態図における不変系反応である共晶温度以上に加熱することによってNi板とTi粉との境界に隙間が形成され、さらに加熱した場合、Ni板が消失し中空が完全に形成された焼結体が得られることがわかった。この中空形成に必要な加熱温度は、Niの融点よりかなり低く、成形圧力に依存し圧力の増大にしたがって低温度側に移行する。
- (2) 形成された中空は約8mmφの円柱状であり、その高さを測定した結果から、円柱の高さは加熱温度にはほとんど影響されず、成形圧力に依存することがわかった。すなわち円柱状中空の高さは、成形圧力が増大するにしたがって小さくなるが、それと対応して中空表面の性状は平滑になる傾向を示す。

参 考 文 献

- 1) 藤井俊之, 花立有功, 辻 栄治, 水越朋之, 藤田直也, 金田博之, 橋堂 忠, 大阪府立産業技術総合研究所報告技術資料, No. 3, 98 (1993)
- 2) 藤井俊之, 花立有功, 辻 栄治, 水越朋之, 藤田直也, 金田博之, 大阪府立産業技術総合研究所研究報告会要旨集1994, p.40-41
- 3) 松山芳治, 三谷裕康, 鈴木 寿, 総説粉末冶金学, 東京日刊工業新聞社, 1972, p.169
- 4) 真島一彦, 祖浜嘉男, 三谷裕康, 粉体および粉末冶金, 28, 125 (1981)
- 5) 真島一彦, 祖浜嘉男, 粉体および粉末冶金, 29, 127 (1982)
- 6) Massalski, T. B., Murray, J. L., Bennett, L. H. and Baker, H., Binary Alloy Phase Diagrams, Vol.2, Ohio, American Society for Metals, 1986, p.1763