平成 20 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「CNT 強化チタン基複合材料の製造技術開発と高機能化」

研究開発成果等報告書

平成 21 年 3 月

委託者 関東経済産業局 委託先 JFE テクノリサーチ株式会社

第1章	研究開発の概要

1.1	研究開発の背景
1.2	研究目的
1.3	研究成果
1.4	研究実施者等

第2章 本論

2.1	CNT へのコーティング技術6
2.2	チタン合金粉末製造技術
2.3	CNT とチタン合金粉末の混合技術9
2.4	CNT チタンの焼結技術11
2.5	CNT チタンの塑性加工13
2.6	CNT チタンの塑性変形挙動
2.7	CNT チタンの熱処理と特性
2.8	CNT 強化チタン基複合材料強化機構25

第3章 まとめ

第1章 研究開発の概要

1.1 研究開発の背景

チタン合金は、軽量かつ高強度という特長を活かして、航空宇宙、自動車、医療分野から眼鏡 やレジャー産業まで、幅広い分野で利用されている。平成 19 年度の国内チタン合金の出荷量は 約 3,200 トン、市場規模はおおよそ 200 億円であり、これは平成 8 年度の出荷量約 600 トンに 対して 5 倍強に増大している。また、全世界のチタン市場は約 9 万トンで、その半分強をチタン 合金が占める(残りは純チタン)といわれていることから、合金の世界市場規模は約 3,000 億円 と見積もられる。今のところ、国内のチタン合金市場は、ゴルフクラブを中心とするレジャー分 野および航空機分野が牽引しているが、ここ 5、6 年の増加率で見ると自動車向けの伸びが著し く、自動車用途の更なる拡大が期待されている。そのためのチタン合金開発の主眼は、低コスト 材料の開発による市場の裾野拡大と、より高性能を有する新材料開発による用途開拓に二極化さ れている。前者は、安価な添加元素を用い、加工性の向上を重視した合金設計と、大型設備によ る生産性向上の二つを主な柱として開発が進められている。

後者の高性能新チタン合金の開発においては、各添加元素の配合比率をより広範囲にわたって 研究したり、強固な化合物を添加したりすることにより進められてきた。鍛造技術にとって最も 重要な川下産業である自動車産業からの特性向上のニーズは強く、アドバイザーの一員でもある 大手自動車メーカでは、引張強度 2,000 MPa と伸び 5%を同時に達成し、その強度に見合った疲 労強度を有するチタン系材料が開発されれば、高性能エンジン等を中心に数多くの部品への採用 が見込まれるようである。チタンの高強度化は、高合金化と熱処理によって相当のレベルに達し つつあり、比強度(単位比重当りの強度)では、マルエージング鋼等の超強力鋼と肩を並べると ころまで来た。しかしながら、強度の絶対値では、2,000 MPa を超える超高力鋼に及ばず、耐 磨耗性等の特性で大きく劣っている。

一方、金属材料の剛性率は合金化や熱処理によって改善することが難しく、回転部品等の自動 車部材の多くが強度と剛性の両面から最適設計が図られていることを考えると、従来の鉄系材料 をチタン合金やマグネシウム合金等の軽量高強度金属材料で代替するだけでは、軽量化に結びつ かないという問題がある。金属材料の高剛性率化に有効な方法に、複合材料化がある。これは、 金属材料中に炭化けい素等の強化材(フィラー)を分散させるもので、アルミ合金では比較的広 く用いられている。しかしながら、従来の材料では、繰返し荷重を受けると、母材の金属材料と フィラーであるセラッミクの界面で剥離が起き易いことから、自動車のエンジン部品等の運動部 品への適用には限界があった。

このように、強度、延靭性、剛性率等の各種機械的特性をバランスよく向上させることは非常 に難しく、従来技術の延長型開発では、限界に達している。一方で、環境意識の高まりやエネル ギーコストの高騰等から、燃費の向上やエンジン出力の増大が求められており、エンジン等の運 動部品の軽量化に直結する高強度・高延靭性・高弾性率材料へのニーズは高い。

本研究者らは、従来技術の枠を越え不連続的で大きな飛躍が期待できる"True Nano"テクノ ロジーを用いた材料開発を進め、チタン合金の高強度化に係る独自研究を行ってきた。その結果、 優れた機械的・物理的性質を有するカーボンナノチューブ(以下、CNT という。)をチタン合 金中に均一微細に分散させる基本技術を確立し、CNT の少量添加(1 wt.%以下)によって、代 表的なチタン合金である Ti-6Al-4V の強度を従来材の 1.6 倍以上に高めることに成功した。本材 料では、5%以上の伸びと 23% (25 GPa)の弾性率向上が同時に得られており、強度、延靭性、 剛性を大幅に改善した新材料の基本的な製造技術の開発に成功し、これらの物質と製造方法に関 する特許出願を行った。

チタン合金の高弾性率化に唯一有効とされる"複合化"は、チタン中で安定的に存在しうる 炭化物粒子(例えば、チタンカーバイド)や、SCS-6 と呼ばれる炭化ケイ素系長繊維を添加す ることにより行なわれ、複合材料の弾性率は、次の単純複合則で与えられる。

 $\mathbf{E}_{comp} = \mathbf{V}_{f} \cdot \mathbf{E}_{f} + (1 - \mathbf{V}_{f}) \cdot \mathbf{E}_{m} \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad (1)$

ここで、Ecomp、Ef および Em はそれぞれ複合材料、フィラーおよび母材の弾性率、Vf はフィ ラーの充填率である。この式から分かるように、大きな剛性率を有するセラッミクの一種である 分散粒子や繊維により、複合材料の弾性率を増大することができる。しかしながら、これは、母 材であるチタンとのヤング率の差が大きいことも意味しており、フィラー各々の寸法が 10~100 µm オーダー (マイクロフィラー) と大きいことと相俟って、界面の剥離が起きやすく、疲労強 度の低下が問題となっていた。

一方、CNT 等のナノサイズのカーボン材料(ナノフィラー)を用いた高性能化・強化技術の 研究は、電子材料や樹脂材料の分野では盛んに行われ、電子デバイスや液晶パネル等の実用化に 見られるように、大きな成果を上げつつある。ナノフィラーによる母材の強化は、従来型のマイ クロフィラーによるものに比べて、母材との界面積が著しく増大し、非常に大きな相互作用が得 られることから、(1)式で計算される以上の弾性率の向上が得られる。また、フィラー間の距離 が非常に小さくなることにより、破壊の際、亀裂伝播の抑制効果も期待できる。CNT 等を用い た金属基複合材料の研究は、NEDO の「カーボンナノファイバー複合材料プロジェクト」で、ア ルミニウムとマグネシウムといった低融点金属材料を対象として行なわれているが、アルミ合金 やマグネシウム合金よりも比強度に優れるチタン合金を CNT で強化すれば、より大きな効果が 期待できる。しかしながら、チタンは非常に活性な元素で、しかも、融点が 1.600℃以上とアル ミニウムやマグネシウムに比べて非常に高く、チタン合金を CNT で強化した複合材料の製造に は、これらの研究開発成果を適用できず、全く新たな観点からの技術開発が必要となってくる。 即ち、通常の鋳塊法において、CNT をそのまま添加した場合、CNT は高温により破壊され、チ タン母相中に固溶する。固溶したカーボンは、チタンとの間に炭化物(TiC)を生成し、延性、 靭性を著しく低下させてしまうことから、CNT によるチタンの複合化は非常に困難と考えられ おり、開発に成功した例は、国内特許公報や国際学会等の発表にも見当たらない。

1.2 研究目的

本研究は、CNT により強化した CNT チタンの製造技術と高機能化技術の開発を目的とし、その優れた物理的性質、機械的性質を活かし、高性能自動車エンジンや高機能機械部品等の実用化 に繋げることを目標とする。

具体的には、以下の要素技術を開発することにより、上記目標の達成を目指す。

- (i) CNT とチタンとの反応を抑えるための CNT へのコーティング技術
- (ii) コーティングされた CNT とチタン合金粉末との混合技術

- (iii) 粉末混合物の焼結技術
- (iv) 焼結体の塑性加工技術
- (v) 加工熱処理および熱処理技術による特性の向上

開拓すべき用途としては、高強度・高疲労強度を活かした自動車のエンジンバルブとその周 辺部品(カム等)やコンロッド、また、耐摩耗性を活かし、医療機器や高性能モータに 必須な非磁性軸受け等である。

1.3 研究成果

各工程の適正化、改善により、板材および棒材の試料作製技術および大型化技術を確立し、 実機械部品の製造工程設計やコスト評価を行うことができた。具体的には、CNTの形状別に コーティング技術の最適化、ハイブリ処理条件等の適正化により処理粉末の回収率(歩留り) の大幅向上と清浄化、焼結体の大型化・異形化、プレミックス法によるチタン合金粉末の焼結 体の確性、パック圧延、スウェージング加工、押出し加工等による板材、丸棒材の作製、基礎 的塑性変形挙動の解析、電子顕微鏡を用いた析出物等の観察および解析、熱処理条件の適正化 による引張特性の向上を行った。

1.4 研究実施者等

1.4.1 研究実施者(◎:プロジェクトリーダー、○:サブリーダー)

【JFE テクノリサーチ株式会社】

大村	雅紀	技術情報事業部	常務取締役事業部長
緒方	順一	技術情報事業部	技術主監
©/\/	厚	同上	調查研究第二部 主查
小野	泰男	同上	同上 主查
樺沢	真事	同上	調查研究第三部 主幹
藤田	米章	材料技術事業部	取締役事業部長
末永	博義	同上	材料強度部 主查
14 - b A 4	1 2 -		

【株式会社イーアンドエフ】

- ○谷本 俊雄 代表取締役
- 小池 太郎 取締役技術開発部長
- 小澤知子研究員

【長野鍛工株式会社】

中村	千夏	代表取締役	
八町	英樹	事業支援部	技術課長
瀧沢	陽一	同上	係長
外山	雄一	同上	主任
荒井	高志	同上	担当

【株式会社日本クロス圧延】

1	Ä		代表面磁沿				
4 -	4j 	ш хи. —	代权权师仅				
Í	Î	 「 二	技術顧問				
木	彡本	和也	茂原工場工場	長			
包	左々木	、昌	同上	製造課	技術員		
金	令木	洋一	同上	製造課	技術員		
【長野	予県 エ	業技術総	合センター】				
洕	竜澤	秀一	金属材料部長				
3	安澤	真一	金属材料部	研究員			
Ē	与畑	肇	材料化学部	研究員			
Ļ	山本	潤一	金属材料部	主任研	究員		
华	女村	美加	同上	研究員			
1	小池	透	同上	研究員			
1	小松	豊	同上	技師			
佴	專田	直史	同上	技師			
国1	七大学	法人香川	大学】				
-	三原	豊	工学部知能シ	〈ステム]	匚学科	教授	
Ē	与村	英徳	同	F		准教授	
【学校	交法人	加計学園	岡山理科大学	学】			
Į	力台	榮一	工学部機械シ	〈ステム]	L学科	教授	
1.4.2 他	」から	の指導・撤	協力者				
()	マドバ	バイザー)					
	溝上	清信	(株)本田	技術研究	所 四	輪開発センター	第6技術開発室
						第1ブロック	主任研究員

湊	定美	同上 第1ブロック 研究員
真田	泰平	同上 第2ブロック
赤尾	真一	ミネベア(株) 軽井沢事業所技術課 課長
松本	健巳	メイラ(株) - 輌機事業部技術部 - 主任
熊谷	秀夫	多摩川精機(株) スペーストロニックス研究所 所長
久保6	田明良	同上
寺尾	星明	JFE 精密(株) 商品開発室 室長
高木	眞一	神奈川県産業技術センター 機械・材料技術部 主任研究員
二宮	崇	川崎重工業(株) 航空宇宙カンパニー 技術本部
		研究部 材料技術課 上級専門職

(オブザーバー)

渡辺 智彦 経済産業省関東経済産業局 産業部 製造産業課 基礎産業係長

石原春香経済産業省関東経済産業局産業部製造産業課基礎産業係長久保誠六長野県工業技術総合センター材料技術部門長小松豊同上金属材料部技師中島秀樹同上技術連携部門主任企画員足立昌洋同上技術連携部門主任新倉正和学校法人加計学園岡山理科大学学外連携推進室教授

1.4.3 プロジェクト連絡窓口

JFE テクノリサーチ株式会社 技術情報事業部 調査研究第二部 主査 小川 厚 電話 03-3510-3438、電子メール ogawa@jfe-tec.co.jp

第2章 本論

2.1 CNT へのコーティング技術 [長野県工業技術総合センター]

2.1.1 目的

CNT は、そのままではチタン合金と高温プロセスにおいて反応が懸念されるため、反応性制 御と密着性確保のために適切なコーティング・表面改質法を研究開発してきた。その際の課題と して、コーティング層と CNT が強固に結合し、界面剥離やき裂の発生を起こさないこと、熱膨 張係数の差による剪断応力を緩衝する効果を有すること、マトリックスであるチタンと CNT と の反応を抑制できることなどがある。これらの条件を満たす元素、材料を検討し、Si の CNT へ のコーティング層を形成させるプロセス方法を開発した⁽¹⁾。また、結晶性の高いアーク法で製 造された JFE-CNT への Si コーティング法を開発した。

2.1.2 実験方法

・コーティング層の形成プロセス

JFE-CNT は、結晶性が高く、本プロジェクトで主に使用している CVD 法による CNT よりも CNT 単体としての強度が優れると考えられるが、マクロ的にはテープ状で製造されるため、複 合材料のフィラーとして適用するためにはミクロ的に解さなくてはならない。そこで、図 2.1-1 に示すように、エタノール等の有機溶媒に分散させ、コーティング物質の Si 粉末と一緒に混合 処理を行う。その後、乾燥・粉砕を経て真空昇華処理用のタンタル製容器に投入し、真空昇華法 により図 2.1-2 に示すように Si コーティング処理を施した。



図 2.1-1 JFE-CNT 前処理プロセス

2.1.3 結果

コーティング元素粉末混合によって添加粉末の10%以上は表面に付着しているが、真空炉の



真空炉

温度と真空度のチャート

排気容量等、CNT の表面積にも関連するため、処理温度・時間のみでは制御は一義的にはできない。また、処理温度が比較的低温(1200℃)であると CNT 周囲に比較的均一にコーティングされるが、未処理の Si が残留するなど 2 段階の処理温度パターンを工夫する必要がある。コーティング材の XRD 分析結果では SiC が表面に形成されている。比較的適切な条件として 1350 ℃~1400℃で 5 時間~10 時間保持が推奨される。

2.1.4 まとめ

CNT への Si コーティングがその後のチタン合金との複合化に有効であることは前年度までの 研究で明かであるが、CNT 表面の SiC 層は必ずしも完全なバリヤ層ではなく CNT の多くがプ ロセス途中で Ti と反応して 1 µm サイズの回転楕円体状 TiC として分布している。強度的に複 合効果は認められるが、CNT そのものを多く残すためには SiC 層の厚さを制御する必要がある。 ただし、SiC 層を必要以上に厚くすると多層 CNT 表面が反応で消費され、CNT そのものがほと んど SiC の反応物になってしまい SiC フィラーの分散が支配的になるため、本方法の本来の目 的とはかけ離れてしまい、最適な厚さが重要となる。また、CNT の直径の変化を抑えるために は、カーボンブラックを炭素供給源として CO ガスを発生させて補給する方法が考えられる。

【参考文献】

特許第 3974604 号「カーボンナノ材料の表面処理方法」

(金属材料部長 滝澤秀一)

2.2 チタン合金粉末製造技術 [イーアンドエフ]

2.2.1 目的

本研究材料の原料であるチタン合金粉末のコストを削減するため、合金相当成分の素粉末素材を用いた安価な粉末原料を製造することを目的とする。

図 2.1-2 真空昇華法の装置及び記録チャート

球状のチタン粉末の製造方法は、主にガスアトマイズ法が用いられている。これは棒状のチタン合金原料を高周波誘導コイルで直接加熱(IAP 法: Induction Melting Gas-Atomizing Process)し、その溶湯流に高圧のアルゴンガスを吹き付けて製造する方法であり、一度合金化された棒材を素材に電極を作製するため、コスト高となる。

本研究では、合金相当成分の素粉末素材で電極を作製し、合金化と粉末製造を同時に行うこと で、チタン粉末原料の調達コストの50%削減を目指した。



図 2.2-1 ガスアトマイズ装置の概略

2.2.2 研究内容

素粉末混合法の応用であるプレミックス・ガスアトマイズ法は、電極にチタン合金棒を使用せず、その合金と同じ組成を有する粉末の圧粉体を用いたガスアトマイズ法であり、量産性を高めるとともにコストダウンを図るものである。

SP-700 チタン合金(Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo)の成分に相当する素粉末を圧粉した直径 50 mm x 高さ 50 mm のコンパクト 30 個を溶接によって長手方向に接合し、全長 1500 mm の電極を製造する。IAP 法では、この電極を高周波誘導コイルで加熱・溶解し、溶滴に高圧アルゴンガスを吹き付けることにより球状の SP-700 チタン粉末を製造する。

2.2.3 結果

プレミックス・ガスアトマイズ法で製造したチタン粉末の歩留まりは従来原料と同等であり、 原料の成分分析の結果、母材のチタン合金と遜色のない成分であることが確認できた(図 2.2-1)。また、プレミックス・ガスアトマイズ・チタン粉末を用いて、CNT との混合、焼結、圧延 (鍛造)等を実施。従来原料と変わりない結果が得られた(表 2.2-1)。



図 2.2-1 プレミックス・ガスアトマイズ・チタン粉末の成分分析

合金種類	溶解用素材	粉末の適応性能 (成分・合金化・焼結・ 塑性加工性等)
(α-β)型 Ti-6Al-4V(市販品)	【プレミックス法】 合金相当の粉末-(圧粉)→電極	良好
β-rich (α-β)型	【従来法】 合金鋳塊-(鍛造)-(加工)→電極	良好
(SP-700)	【プレミックス法】 合金相当の粉末-(圧粉)→電極	良好
Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo + 0.7wt.% CNT	合金相当の粉末と CNT −(混合処理)−(圧粉)→電極	良好

表:	2.2-1	ガスア	トマイ	ズ用電	極の	製法と	Ł較
1	<u> </u>	/* / * /	1 1	< 11 HP	1 - V - Z	1X IAP	ロモス

2.2.4 まとめ

従来のチタン合金棒材を原料として溶解した粉末原料と、今回の新たなプレミックス法で製造 した原料では、大きな差異がないことを確認できたことにより、チタン合金粉末の調達コストを 50%削減することが可能となった。

(代表取締役 谷本俊雄)

2.3 CNT とチタン合金粉末の混合技術 [イーアンドエフ]

2.3.1 目的と研究内容

CNT の均一分散性を更に高めることで、本材料の機械的特性を向上させることが期待できる。 CNT にナノ材料特有の原子間力が働くことにより、CNT 同士が凝集し"毛玉状"の凝集体にな る(図 2.3・1)。この凝集体の多くは原料混合時に分散されるが、僅かな量が残留する。その他 の残留物として推測されるチタン粒子同士の凝固体とともに、これらの残滓を分析し、原料の最 適混合条件を精査して残滓を限りなく低減させることで、CNT の均一分散性を高める。



図 2.3-1 CNT の凝集体

図 2.3-2 混合済原料中の残滓 (CNT 凝集体およびチタン粒子の凝固体)

2.3.2 結果とまとめ

電子顕微鏡での観察や成分分析の結果、残滓は CNT 凝集体およびチタン粒子が凝固したもの であった(図 2.3-3)。



図 2.3-3 チタン粒子凝集体の成分分析 (チタン原料: Ti-6Al-4V)

原料の最適混合条件を見出すため、予備混合の方法や原料の投入方法、更に装置出力や発熱温 度管理を各条件に渡って検証した結果、処理時間の長期化が実現した。その結果、チタン粒子の 凝固問題は大きく改善され、成品原料の歩留まりが向上した(表 2.3-1)。更に CNT 凝集体の 残滓を皆無にする諸条件も定まった。

表 2.3-1 混合条件の改善結果と原料の歩留まり

チタン合金粉末種類	混合可能時間		残滓除去後の 成品歩留まり	
	研究初期	現在	研究初期	現在
Ti-6Al-4V	< 90sec	>4min	85~%	98 %
Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo			80 %	98 %

(代表取締役 谷本俊雄)

2.4 CNT チタンの焼結技術 [長野鍛工]

2.4.1 目的

本研究開発では、チタン合金粉末を放電プラズマ焼結法によってバルク化した。放電プラズマ 焼結法(Spark Plasma Sintering.以下、SPS という。)は、真空またはガス雰囲気中で圧力 をかけながら ON-OFF パルス通電を行い、内部からの発熱を効果的に利用して焼結・接合を行 う技術で、他の焼結法に比べ、比較的短時間で焼結できるという特徴がある。名称の由来である 放電プラズマの発生有無や焼結メカニズムに未解明な部分があることから、最近ではパルス通電 焼結法とも呼ばれている。

SPS 焼結はバッチ処理である為、商品化、コスト、生産性の観点から、なるべく大きな焼結体 を得る必要があると考え、焼結体の大型化を図ってきた。平成 19 年度までに□100 x 55、 φ 50 x 110L を得ているが、平成 20 年度はさらなる大型化を目指した。一方で、SPS 焼結体の均質性 に関する調査を行い、形状による違い、ばらつき、焼結パラメータの影響について確認した。

2.4.2 実験方法

(1) 焼結体の大型化

SPS プロセスの特性上、焼結サイズ、特に平面形状は焼結型に依存する。その為、サイズアッ プには専用型の開発が必要不可欠となる。本年度は弊社装置で焼結できる最大サイズ(装置出力 限界+機械的限界)を目指し、専用型の設計試作、焼結実験を実施した。使用した SPS 装置は、 住友石炭鉱業株式会社(現 SPS シンテックス株式会社)製『SPS 5.40S』で、加工能力は最大 電流 13,000A、最大加圧力 50 トンの中型 SPS 装置である。焼結条件は、900℃、15 MPa とし た。粉末は CNT を含まない粒径 45~150 µm の SP-700 粉末を用いた。

(2) 焼結体の均質性調査

焼結サイズや SPS 荷重によって焼結体に違いがあるのか、またそれらを圧延した場合、性状 はどのように変化するのか調査を行った。評価方法としては、表 2.4-1 に示す条件で焼結した焼 結体を半分に分割し、片方は焼結ままさらに分割、もう片方は圧延をしてからさらに分割し、各 TP の密度を調査した。TP 作製イメージを図 2.4-1 に示す(着色部位を測定)。粉末は CNT を 含まない粒径 45~150 μm の SP-700 を用いた。

	15MPa	30MPa
\Box 72 $ imes$ 10t	\bigcirc	\bigcirc
$\phi \ 50 \! imes \! 70 \mathrm{L}$	0	\bigcirc
$\phi 50 imes 110 \mathrm{L}$	0	0
\Box 72×40t	0	—
$\Box 100 \times 10t$	0	—
$\Box 100 \times 55t$	0	_

表 2.4-1 焼結サイズ及び条件一覧



図 2.4-1 TP 作製イメージ

2.4.3 結果

(1) 焼結体の大型化

試作型によってこれまでにない大きな焼結体、□100 x 100 t と□100 x 115L が得られた。得 られた焼結体を図 2.4-2 に示す。これらの焼結体は予備実験で得られていた φ 50×10t に対し、 □100 x 100 で 50 倍、 φ 100 x 115L で 44 倍の大きさである。

焼結では早い段階から装置フルパワーの 13,000A を印加する必要があり、さらなる大型化は 困難と考えられる。また、実験ではラムカバーや水冷板等、SPS 装置そのものも高温となり、装 置へのダメージが懸念された。さらに、焼結後の冷却時間が数倍必要となり、必ずしも大型化が コスト低減、生産性向上につながるものではないということが確認できた。



図 2.4-2 □100x100 (左)、 φ 100×114 焼結体(右)

(2) 焼結体の均質性評価

均質性評価の結果を図 2.4-3 に示す。SPS 荷重 30 MPa ではほぼ 100%T.D.に緻密化できてい るのに対し、15 MPa の場合では 4.40~4.44 g/cm³と低めで、緻密化しきれていないことが分か る。形状による密度の傾向は確認できないが、同一 TP 内ばらつきについては焼結サイズが大き いほどばらつきも大きいという傾向が見られる。圧延後の TP を確認すると、いずれの TP も同 等密度まで緻密化され、また同一 TP 内ばらつきもほとんどなくなっていた。



2.4.4 まとめ

焼結体の大型化については予備実験で得られた TP に対し最大 50 倍の焼結体を得た。しかし、 装置ダメージや冷却時間の長時間化など新たな問題も見られ、必ずしも大型化することがコスト 低減、生産性向上につながるのではないということが分かった。今後は SPS 焼結体のニアネッ トシェープ化を進め、材料歩留まりの向上、後工程の省略等、全体最適を踏まえた焼結体の成形 を目指していきたい。ニアネットシェープ化の例として、リング状航空機部材の引合いに対応し て焼結した φ 70/60 x 35L リング焼結体を図 2.4-4 に示す。

均質性については、SPS 荷重が低いと密度が上がりきらないが、圧延を行うことでほぼ 100%T.D.に緻密化することが確認できた。このことから、焼結直後に密度があがりきらない部 分があったとしても圧延工程を経ることで緻密化し、最終的には均質になると期待できる。

今後は、均質性評価を進めるとともに、量産を視野に入れた工程作りを進めていきたい。



図2.4-4 リング状焼結体

(事業支援部技術課 係長 瀧沢陽一)

2.5 CNT チタンの塑性加工

2.5.1 パック圧延 [日本クロス圧延]

チタン合金粉末と CNT 混合材の放電焼結材について、周囲を SUS 板にて溶接パックした後、 熱間圧延にて薄板に加工する技術を確立した。この間、評価した製造要素項目は以下の通りであ り、得られた成果を総合して一貫製造条件を確立した。

(1) 熱間圧延加工量とマトリックス合金種

圧下量が1パス当り 5%程度の軽圧延では、Ti-6Al-4V(以下、Ti-64)、Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo(以下、SP-700)ともに耳割れもなく良好であるが、試験圧延機能力限界の 10%前後の 強圧延条件になると、Ti-64 では圧延割れ発生が生じるのに対し、SP-700 では割れ発生が無 く、今後、大型圧延機による量産が可能であると考えられる。

従来の溶解材において、SP-700 の加工性が良好あると評価されているが、この良好な加工 性に加えてパック熱間圧延においては、パック材と試験材とが融着し難い SP-700 の表面スケ ール性状が効果を持っていると考えられ、SP-700 はパック圧延での望ましい成分系と評価で きる。

(2) CNT 添加量

強熱間圧延加工の条件において、SP-700では1.1%添加でも割れ発生は見られない。今後、

CNT の均一分散が確保できる範囲で CNT の添加量を増加することによって、機械特性を高められる。

(3) マトリックス合金粉末の製造法

従来の溶解材法による粉末と、コスト減を狙った合金相当の粉末を圧粉するプレミックス法 で作製した母合金粉末の間で、熱延板の割れ発生に差は無い。

(4) Ti-64 母合金粉末と CNT の混合処理の均一性

母合金粉末と CNT の均一分散を狙った予備攪拌法において、従来明確では無かった CNT 添加量と圧延割れの関係、すなわち添加量が多くなるほど割れが発生することが明確になった ことから粉末の均一分散を期待して開発した予備攪拌法の有効性が、評価・確認できた。

(5) CNT の種類

CNT の種類(IC, JB, JEO)によって、圧延性に大きな差異は見られなかった。 以上の結果から得られた一貫製造条件によって、部品評価用の 3.5 mm 厚の薄板を製造した。 一例を写真 2.5.1-1 に示す。



図 2.5.1-1 熱間圧延後の板形状

(技術顧問 菅 洋三)

2.5.2 スウェージング加工 [イーアンドエフ]

図 2.5.2-1 に示されるスウェージング装置を用いて CNT チタンの棒材を作製し、その材料特性を検証した。棒状の CNT チタン焼結材をケーシングに挿入した後(図 2.5.2-2)、焼結材前後を僅かに鍛造して固定し、表 2.5-2-1 の加工条件によって鍛造した。

素材と サイズ	SP-700 (Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo)	CNT 添加量 0.5~1.5(wt.%)
	φ 50 x 110L (mm)	加工後 φ 27.7 × 375L (mm)
	ϕ 60 x 75L (mm)	加工後 \$ 33.0 × 260L (mm)
パック材	SUS304	肉厚 5 mm、長さ 1500 mm
加熱温度	830°C (± 20°C)	均熱初回1時間、再加熱 30分

表 2.5.2-1 スウェージング加工条件



図 2.5.2-1 スウェージング装置



図 2.5-2-2 CNT チタン焼結品とケーシング

特にクラックなどの問題も発生せず、順調に加工が完了した(図 2.5.2-3)。スウェージング 完了後、旋盤を用いてパック材を剥離し、両端に 20~25mm ずつ生じたスウェージング特有の 凹凸部を切断し、棒材を取り出して各種特性を評価した。図 2.5.2-4、表 2.5.2-1 に CNT 添加量 とヤング率の関係を示す。また、電子顕微鏡で断面中心部の組織観察を行った結果、均一な組織 が形成されていることが確認できた(図 2.5.2-5、図 2.5.2-6)。



 図 2.5.2-3 スウェージング完了直後の試料 (素材寸法: φ 50 x 70L mm)



CNT添加量

図 2.5.2-4 ヤング率測定結果(超音波法)

CNT 添加量	ヤング率 (GN/m ²)	剛性率 (GN/m ²)	ポアソン比	断面硬度 HV10
0.5~%	113	42.5	0.33	401
0.6 %	114	42.8	0.33	391
0.7 %	115	43.1	0.33	406
0.8 %	118	44.3	0.33	421
0.9%	120	45.2	0.33	428

表 2.5-2-1 剛性特性



図 2.5.2-5 断面中心のマクロ観察 CNT 添加量 0.5% (倍率:5倍)



図 2.5.2-6 断面中心のミクロ組織観察 CNT 添加量 0.5% (倍率: 400 倍)

(代表取締役 谷本俊雄)

2.5.3 プレス加工 [イーアンドエフ]

CNT チタンの鍛造試験を実施し、加工性を把握することで、実際の塑性加工や計算シミュレ ーションに活用し、塑性加工技術の確立に役立てる。丸型 CNT チタンの焼結品を円筒状の SUS304 パック材に挿入し、油圧プレスを用いて熱間鍛造を実施した。電気炉を用いて、850℃ +0/-20℃、均熱 1 時間以上の条件にて加熱し、加熱した TP を専用金型に挟んでプレスし(図 2.5.3-1、図 2.5.3-2)、専用金型をサイズダウンしながら、リヒートと再加工を繰り返して鍛造 した。

鍛造時の最適な加熱温度や歪速度が不明なことや、四方の拘束が完全ではない本鍛造方法では、 加工時にクラックが何度も生じた(図 2.5.3・3)。また、パック材の材質や板厚については、保 熱効果を期待する場合はより厚い方が良く、パック材自体の耐久性を考慮するとより薄い方が良 いという相反する課題が残る。本研究では、パック材には主に SUS304 を用い、板厚は 2 mm、 5 mm、10 mm、20 mm の 4 種類を用いたところ、熱間鍛造や熱間圧延を問わず、10 mm 板厚 の場合に良い結果が得られた(図 2.5.3・4)。



図 2.5.3-1 専用金型を用いたプレス鍛造



図 2.5.3-2 高さ調整の専用ジグを用いた垂直方向のプレス



図 2.5.3-3 試料に生じたクラック



図 2.5.3-4 鍛造が完了した CNT チタン

(代表取締役 谷本俊雄)

2.5.4 CNT チタンの押出し加工 [イーアンドエフ](1) 前方押出し

スウェージング加工によって棒材の基礎的データを採取したが、スウェージングはコスト面や 棒材の加工可能なサイズにおいて、量産には不向きである。本材料の用途として、棒材での利用 が最も見込めるため、最も加工費用が安価であり、更に大型化も可能な熱間前方押出しを実施し た。棒状の CNT チタン焼結材を円筒のパック材で覆い、表 2.5.4-1 の加工条件によってコンテ ナに投入して加重し、断面減少率を 70%に設定したダイスから押出した。

素材	SP-700 (Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo)	CNT 添加量: 0.5~1.0(wt.%)
サイズ	$\phi 40 \times 50 L (mm)$	加工目標 φ 22 x 165L (mm)
パック材	SUS304	肉厚 5 mm
コンテナ	SKD	高周波で 400~450℃に加熱
パンチ	SKD ϕ 50 mm	加工時は 100℃前後
加熱温度	840℃(初回)、900℃(2回目)	均熱1時間
プレス速度	30 mm/min	

表 2.5.4-1 熱間前方押出し条件

初回試料 TP1 は、定常域に到達する前の段階つまりカプセル先端が変形した時点で荷重が装置限界に達したため加工を中止した。次の試料 TP2 は、温度を 900℃へ上げて実施したが、押出し用のパンチが座屈したため加工を中止した。これらの主な原因として、試料サイズが小さすぎたことによる温度低下やパック材に SUS304 を用いたことによりパック材の変形抵抗が大きくなったこと、更に試料とコンテナ間に生じる摩擦が影響したと推測される。



図 2.5.4-1 押出しが不成功となった試料 TP1



図 2.5.4-2 パンチが座屈した試料 TP2

(2) 静水圧押出し

前方押出し加工で得られた基礎データや結果に基づいて、棒材の量産方法を確立するため、静 水圧押出しを実施した。静水圧押出しは、ビレット全周囲にグリセリンを充填し、コンテナ内を 静水圧状態で押し出す加工方法である。試料とコンテナ間の摩擦が生じないため、前方押出しよ りも加工性が向上する。静水圧押出し装置による押出し条件を表 2.5.4-2 および表 2.5.4-3 に示 す。コンテナの既定サイズに対してビレットの寸法が不足していたため、SS400 材のダミーブ ロックを用いて補った。また、カプセルの材質は SUS304 より変形抵抗の低い SS400 材を用い た。

素材	SP700 (Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo)	CNT 添加量: 0.8~1.0wt%
サイズ	$\phi 50 ext{ x 110L mm}$	加工目標φ32、φ34
パック材	SS400	肉厚 10 mm
ビレット	φ68 x 270L mm	先端 φ 30 × 80°
加熱温度	1000°C、1000°C、950°C	均熱1時間(大気加熱)

表 2.5.4-2 静水圧押出し条件

表 2.5.4-3 加工条件

TP No.		温度	速度	押し比	ダイス径
		°C	mm/s	-	mm
1	70-08	1000	50	4.0	34
2	70-09	1000	50	4.5	32
3	70-10	950	50	4.5	32

押出しの結果は良好であった。押出し比の若干の増加(4→4.5)や、また押出し温度を下げる (1000℃→950℃)ことで、荷重は増加する傾向にあるが、装置のスペック的には余裕がある。 前方押出しと比較すると、静水圧押出し成形は金型・サンプル間での摩擦力がないという特長に 加え、ビレットサイズが比較的大きいことからビレットの温度低下が少なく抑えられ、更に炉出 から押出し完了までの時間が短くなった。

パック材に前方押出しで用いた SUS304 よりも強度が低い SS400 を用いたことで、全体の荷 重を低く抑えることができた。更に低い温度や高い押出し比での押出し成形の可能性もあるもの と考えられる。



図 2.5.4-3 加工完了品

(代表取締役 谷本俊雄)

2.6 CNT チタンの塑性変形挙動 [香川大学]

2.6.1 目的

CNT チタンの塑性加工技術開発を目的として、CNT チタンの塑性変形挙動を評価し、塑性変 形挙動シミュレーションの基礎データとする。

2.6.2 CNT チタンの熱間単軸圧縮試験

真空熱間プレス装置にて圧縮試験を行い、材料の変形抵抗データを求める。加工硬化の他、ひ ずみ速度依存性、温度依存性が考えられることから、これらの依存性を考慮した n 乗硬化則 **T=FentmG**[T]にて近似する。F、n、m は材料定数、Gmは温度の関数であり、n は加工硬化指数、 m はひずみ速度依存性である。10 mm 角柱にて温度、圧下速度、CNT 含有量を変えて圧縮し、 これらの値を求める。超塑性発現温度の影響も観察するため、二つの異なる母材 Ti-6Al-4V、Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo (SP-700)を用いる。2 回の真空引き・アルゴン置換を行い、最後に大気圧よ り少し高い陽圧にして、チタンの酸化を防ぐ。30 分で昇温した後、均熱のため 60 分保持してか ら、各圧下速度にて圧縮する。試験機ストロークにて圧下率 60%に達した後応力緩和が生じる 間として3分間ストローク保持した後冷却して取り出す。下図は圧下後の試験片形状である。





下面



2.6.3 圧縮試験結果

圧縮試験および変形抵抗式の同定により得られた知見を以下にまとめる。

・CNT 含有の有無による検討

加工時間 30 min の時の CNT 含有の有無による変形抵抗の比較のグラフを図 2.6-2、図 2.6-3 に示す。母材が Ti-6Al-4V の CNT 強化チタンはすべての温度で CNT を含有しない 64-00-0 より CNT を 0.7%含有する 64-IC-7 の方が変形抵抗は大きくなっている。しかし、 SP-700 を 母材とする CNT 強化チタンは 650℃以外 70-IC-7 より 70-00-0 の方が変形抵抗は大きくなっ ている。

・温度変化による検討

温度変化による変形抵抗の比較のグラフを図 2.6-4、図 2.6-5 に示す。このときの加工時間 は 30 min である。二つのグラフは共に温度が高いほど、変形抵抗は小さく、高温ほど加工が 容易である。Ti-6Al-4V に関しては 750℃と 800℃の間、SP-700 に関しては 650℃と 700℃の 間で変形抵抗が大きく異なるといえる。この原因として材料の超塑性の発現が考えられる。

・母材と CNT 含有量の違いによる検討

母材と CNT 含有量の違いによる変形抵抗の比較(750°C)を図 2.6-6 に示す。加工時間は 30 min である。この結果から、750°Cの場合、SP-700 を母材とする CNT 強化チタンの方が 変形抵抗は小さく、加工は容易である。これは SP-700 の超塑性領域が Ti-6Al-4V より低いこ とが考えられる。





図 2.6-6 母材と CNT 含有量の違いによる変形抵抗の比較(750℃)

以上をまとめると、以下の表 2.6-1 のようになる。

母材		Ti-6Al-4V	SP-700
CNIT 今右昌	多	大	小
UNI 百 用 里	少	小	大
泪库	高	小	小
価皮	低	大	大
ひずひ声声	高	大	大
いりみ述及	低	小	小

表 2.6-1 試験結果まとめ

2.6.4 まとめ

Ti-6Al-4V では CNT 含有量が増加するにつれて変形抵抗が大きくなったが、SP-700 では低下 した。どちらの母材でも、温度が高くなるほど、ひずみ速度が遅くなるほど変形抵抗が小さく なった。また、実験結果より、変形抵抗曲線の F、n、m 値を算出し、それを使用して単軸圧縮 の FEM 解析が行えるようになった。

(工学部知能システム工学科 准教授 吉村英徳)

2.7 CNT チタンの熱処理と特性 [長野県工業技術総合センター]

2.7.1 目的

CNT 添加 Ti-6Al-4V 合金及び SP-700 合金複合材料の最適強度特性を得るために、CNT 添加 量の制御だけでなく、α-β合金の時効特性を生かすために各複合材料の熱処理による時効硬化を プラスした特性を評価した。

2.7.2 実験方法

所定量の Si をコーティングした CNT を Ti-6Al-4V 合金及び SP-700 合金粉末に、ハイブリダ イゼーション処理により分散打ち込み後、SPS 焼結により熱間圧延用平板及びスウェージング処 理用円柱材に固化成形した。その後、熱間圧延用に SUS304 材でパック溶接し、所定の温度で 加熱しながら圧下率 70%以上になるまで繰り返し熱間圧延を施した。同様にスウェージング加 工においても SUS304 円筒材にパックした後、熱間スウェージング加工を施した。

これらの熱間加工材の強度特性を評価するに当たり、熱処理条件と試験片数の制約から、先ず 溶体化・時効処理の各条件でどのように硬さが変化するか詳細に実験と測定を実施した。

CNT 添加量 0、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 wt.%の Ti-6Al-4V 合金基複合材料について 850℃、 950℃で溶体化(水焼き入れ及びプレス焼き入れ)処理後それぞれ 450、480 及び 500℃で時効 処理を施した。プレス焼き入れは板材の複合材料の上下を厚さ5 mm の熱間ダイス鋼 SKD61 材 で挟み、電気炉に所定の温度になるまで保持(約 15 分間)後、圧縮試験機で 700 kN の荷重を 付加し、試験機鉄鋼材金属の熱伝導により急速冷却を板材の矯正を兼ねて実施した。約 5 分間荷 重を保持後除荷すると室温近傍まで冷却される。

2.7.3 結果

(1) 時効硬化特性

図 2.7-1 には CNT 添加 Ti-6Al-4V 合金複合材料の 950℃プレス焼き入れ・480℃時効処理の硬 さの変化の例を示す。硬さの変化は未添加母相合金と同様の時効硬化があることは明かではある が、CNT 添加量依存性は確認されるものの、必ずしも明確ではない。また、0.8%CNT 添加材の 8 時間処理で最高硬さ 50.1HRC が得られた。

一方、SP-700 合金を母相とする CNT 添加複合材料の 870℃プレス焼き入れ・450℃時効処理 材の時効硬化特性の例を図 2.7-2 に示す。Ti-6Al-4V 合金母相複合材料と同様に時効硬化は母相 の時効硬化に従って硬化している。CNT 添加量依存性は 0.5%~0.8%添加量では明確ではなく、 このデータでは 0.5%添加材で 450℃・12 時間処理で最高硬さ 53.1HRC を得た。

また、SP-700 合金を母相とする場合、熱処理条件に敏感であり、溶体化温度と時効温度の関係が微妙に影響するため、詳細な特性の変化を把握しておく必要がある。また、硬さだけでなく、 強度特性の伸びなどを考慮すると最適な熱処理条件は要求仕様によって使い分ける。傾向として 溶体化温度がβ変態温度に近くなるほど時効硬化はし易くなるが、時効温度は低めが効果的では ないかと考えられる。また、硬さ、強度は低下するが、時効温度が高温ほど破断伸びは向上する。



図 2.7-1 Ti-6Al-4V 合金の CNT 添加量と 時効硬化



0.0

0.5

0.6

0.7

0.8

(2) 強度特性

表 2.7-1 に CVD-CNT 添加 Ti-6Al-4V 熱間圧延材(ダンベル型試験)のミル焼鈍(720℃・1 h)の引張特性を示す。これらのデータはミル焼鈍のみであり、溶体化・時効処理は施されてい ないサンプルの測定値ではあるが、通常の Ti-6Al-4V 合金の強度 1100 MPa を超えており時効 硬化のデータから推測するとさらに強度向上は期待できる⁽¹⁾。

CNT の添加量依存性は明確ではなく、ヤング率も同様ではあるが、歪みゲージによる応力-歪線図の弾性変形の直線の傾きから計算した値であり、測定誤差も含んでいる。

また、図 2.7-3 に JFE-CNT 添加 SP-700 合金圧延材の 870℃プレス焼き入れ溶体化・時効処 理試験片の引張強度特性を示す。試験片両面及び側面を平面研削盤で約 0.2 mm 研削処理により 酸化物層及び加工変質層を除去し、仕上げ処理した試験と研削を省略した試験片のデータも併せ てプロットした。図から明らかに、研削の有無が破断伸びに大きく差があることが判る。また、 **CNT** の添加による強度及び伸びに効果があることが認められる。さらに時効温度により強度と 伸びの制御が可能であり、時効温度を高めることにより強度は若干低下するものの、破断伸びを 向上させることができる。ただし、図中一部のサンプルで **CNT** 添加にもかかわらず強度・伸び が低下しているデータがあるが、これは **CNT** 凝集体由来の欠陥による破断の影響である。

CNT 添加量	RD*1引張強度	RD ヤング 率	WD ^{*2} 引張強度	WD ヤング 率
wt.%	UTS/MPa	E/GPa	UTS/MPa	E/GPa
0.5	1383.4	123.4	928.6*	116.9
0.6	1356.6	104.9	1117.5	146.9
0.7	1439.2	114.4	1035.9	104.9
0.8	1415.2	124.2	565.5^{*}	110.2
0.9	1235.1*	135.8	1381.5	140.3

表 2.7-1 CVD-CNT 添加 Ti-6Al-4V 圧延材(ミル焼鈍 720℃・1h)の引張強度特性

*:標点外破断、*1: 圧延方向、*2: 巾方向



図 2.7-3 JFE-CNT 添加 SP-700 材の破断強度と破断伸びの関係

2.7.4 まとめ

Ti-6Al-4V 合金母相及び SP-700 合金母相に CVD-CNT、JFE-CNT を添加した複合材料の熱 間圧延後及びスウェージング加工後の熱処理による時効効果が実験によって明かとなった。特に SP-700 母相の複合材料は時効条件に敏感であり、CNT 添加によりどの条件においても母相より 硬さ、強度は向上している。さらに、硬さ・強度の向上の可能性として TiB₂ 微粒子を添加⁽²⁾す ることも検討したが、期待するほどの効果が現状では得られなかった。

【参考文献】

- S. Anzawa, H. Takizawa, T. Tanimoto, and A. Ogawa : The Japan Institute of Metals, Ti-2007 Science and Technology, 1111-1114(2007).
- (2) T. Saito, T. Furuta, and T. Yamaguchi: The Minerals, Metals & Materials Society, Recent Advances in Titanium Metal Matrix Composites, 33-44(1995).

(金属材料部長 滝澤秀一)

2.8 CNT 強化チタン基複合材料強化機構 [岡山理科大]

新しく開発した製造技術による CNT 強化チタン基複合材料は高強度を示すが、その高強度化 機構の解明はこの複合材料の信頼性を得るために不可欠である。添加 CNT の高強度化の役割に ついて、電子顕微鏡学的方法による内部組織観察および解析を行い検討した。

2.8.1 CNT 添加による TiC 粒子の生成

本事業により開発した合金製造法によるチタン合金(0.9% CNT 添加、Ti-6Al-4V 粉末)の内 部組織観察結果の一例を図 2.8-1 に示す。直径約 1 µm の球状粒子が高密度に観察される。そ の電子線回折図形と X 線回折図形の解析結果、および EDS 分析結果から、これらの粒子は TiC であることが確認された。これらの結果から、合金製造時に添加された CNT は TiC 粒子形成 に費やされることが判る。TiC 粒子は、表 2.8-1 に見られるようにこれらの炭化物の中で硬さが 最大であり、本合金の高強度の発現に寄与すると考えられる。また、TiC 粒子の融点が高いこと から高温強度にも寄与すると期待される。



Carbide	TiC	β-W2C	WC	ZrC
C contents (%)	20.05	3.16	6.13	11.64
Hv	3,200	3,000	1,730	2,950
Melting Temp. (C)	3,250	2,750	2,600	3,530

表 2.8-1 TiC と他の炭化物の特性の比較

図 2.8-1 TiC 析出粒子 (Scale = 0.5 μm)

2.8.2 TiC 粒子の結晶粒界への析出

図 2.8-2 は、CNT 添加量 0.7% の SP-700 合金の内部組織観察結果である。TiC 粒子が、 α 相結晶粒や β 相結晶粒等の接する粒界に沿って生成していることが分かる。この生成挙動は、本 合金製造法の特徴である、合金粉末表面に CNT を植え込むことに起因している。すなわち、ハ イブリダイザー処理によって表面が CNT で覆われた合金粉末粒子が、加圧と放電プラズマ焼結 によって焼結する際、CNT は Ti 原子と優先的に反応して合金粉末が接する界面、すなわち結晶 粒界に TiC 粒子を生成する。その結果、図 2.8-2 に見られるように、 α 相や β 相等の結晶粒界に 沿って TiC 粒子が並んで生成される。なお、TiC 粒子と接する α 相や β 相結晶粒中の C 濃度分 布を EELS·mapping 法で測定した。その結果、C 濃度は TiC 粒子中では高いが、それと接す る α 相や β 相結晶粒中ではほとんど測定されず、TiC 粒子と接していない α 相や β 相結晶粒中の C 濃度と同じレベルであった。また、合金において不純物原子が比較的偏析し易い結晶粒界におい ても、特に C 濃度の高い結果は得られなかった。これらのことから、CNT 添加によるに C 原 子はほとんど TiC 粒子生成に費やされるものと考えられる。



図 2.8-2 CNT 0.7% 添加 SP-700 合金の内部組織:結晶粒界に沿って生成する TiC 粒子

2.8.3 TiC 粒子生成による複合強化機構

金属および合金材料の強化機構として、1) 固溶強化、2) 析出強化、3) 分散・複合強化、 4) 粒界強化等が知られている。本合金製造法による CNT 添加による C 原子がα相結晶粒 これらの強化機構に基づいて検討した。1) 固溶強化は、CNT 添加による C 原子がα相結晶粒 やβ相結晶粒に固溶することにより生ずると考えられるが、2.8・2 に記述したように EELSmapping の結果、C 原子は TiC 粒子に凝集・偏析するものと考えられ、C 原子固溶に起因す る強化は小さいと考えられる。2) 析出強化機構については、TiC 粒子が生成するが、その粒子 間隔が μm オーダーであるため強度上昇への寄与は 約 20 MPa 程度と見積もられ、顕著な寄 与はない。3) 分散・複合強化については、結晶粒界に高強度の TiC 粒子が生成するので、強化 への寄与が 4) と関連して生ずると考えられる。4) 粒界強化は本来結晶粒径に依るが、本合金 の場合、粒径は粉末粒子の大きさによって決まり、CNT 添加による結晶粒径の変化は生じない と考えられる。しかし、TiC 粒子が結晶粒界に沿って生成する。以上より、CNT 添加による強 度上昇要因の説明は、1) から 4) の各機構単独では困難のようである。一方、本合金をスウェー ジング加工した場合、α相およびβ相結晶粒には高密度の転位が観察され変形が生じていること、 および TiC 粒子中には転位が観察されず変形が生じていないこと、が判っている。

これらの結果より、図 2.8-2 に示すように強固な TiC 粒子が結晶粒界に沿って高密度に生成 して大きな変形抵抗になり、α相やβ相結晶粒のさらなる変形を阻止することが、本合金の主たる 強化機構;すなわち、3)分散・複合強化と4)粒界強化に関わる複合的な機構と考えられる。

2.8.4 時効に依る強化機構

CNT 0.8%添加合金の硬さは、無時効の場合は約 45HRC であったが、450 ℃で 12 時間の時 効を施した場合約 52HRC に上昇した。本合金は時効処理より強度上昇することが明らかになっ た。この原因を内部組織観察結果から検討した。図 2.8-3 は時効処理を施した CNT 1.1%添加合 金のα相およびβ相結晶粒の内部組織観察結果である。α相結晶粒中には時効後も析出物は認めら



図 2.8-3 CNT 添加 1.1%試料の時効後の内部組織: (a) α相結晶粒、(b) β相結晶粒

れない。これは時効温度 450 ℃がα相生成(安定)温度であるためである。一方、β相結晶粒中 には、微細な析出物が高密度に観察された。その電子線回折図形の解析結果から、析出粒子はα 相粒子であることが判った。β型チタン合金の強靭化のためには微細で球形に近いα相粒子を高密 度に生成することが指針である、ことが多数の研究結果により指摘されている¹⁾。図 2.8-3 (b) に見られるβ相結晶粒中の結果は、その指針に近い様相である。なお、時効による TiC 粒子のサ イズはほとんど変化しなかった。これらの結果より、本合金の時効による強度上昇は、β相結晶 粒中に微細なα相粒子が高密度に析出することが主因と考えられる。

【参考文献】

(1) 牧 正志:まてりあ、第37巻(1998) 31-34.

(工学部機械システム工学科 教授 助台榮一)

第3章 まとめ

カーボンナノチューブ強化チタン基複合材料の製造技術開発と高機能化を目的に、チタンと CNT との反応を抑制するための CNT へのコーティング、その CNT をチタン合金粉末表面に均 ーに分散・固定化させるハイブリ処理、従来の焼結法に比べ低温・短時間での焼結が可能な放電 プラズマ焼結法により CNT チタン焼結体を試作した。これらの材料を用いて、特性評価用試料 および実用化に向けた模擬部品試作用試料の製造技術(パック圧延、スウェージング、プレス加 工、押出し加工)の確立、CNT チタンの塑性変形挙動の解明に向けた基礎データの収集と解析、 熱処理条件と特性の把握、電子顕微鏡観察を用いた析出物等の観察により強化機構の解明を行う と同時に、焼結体の大型化、最終製品形状を考慮した異形材の焼結技術を確立した。

本プロジェクト終了後も、引き続き、候補部品の製造工程設計と非破壊検査技術を含む品質保 証体制の確立を行い、本材料の実用化を加速・推進する予定である。