



Title	Fabrication of High Strength Titanium Matrix-Nano Carbons Composites Using Solution-Coating Technique in Powder Metallurgy Route
Author(s)	Thotsaphon, Threrujirapapong
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/26869">https://hdl.handle.net/11094/26869</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	トサボン ツウリルジラバポン Thotsaphon Threrujirapapong
博士の専攻分野の名称	博 士 (工学)
学 位 記 番 号	第 2 4 9 3 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 23 年 9 月 20 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科機械工学専攻
学 位 論 文 名	Fabrication of High Strength Titanium Matrix-Nano Carbons Composites Using Solution-Coating Technique in Powder Metallurgy Route (粉末への湿式コーティング法を用いた高強度チタン基ナノカーボン複合材料の作製)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 近藤 勝義 (副査) 教 授 箕島 弘二 教 授 中田 一博 教 授 片山 聖二

## 論 文 内 容 の 要 旨

This research focused on the fabrication process of high strength Ti composite reinforced with MWCNTs via a combination of the solution-coating technique and powder metallurgy process. A simple chemical solution-coating technique was added into the powder metallurgy process in the powder preparation step. This combination had the potential to fabricate the high strength metal based composite materials, especially when this technique was applied to nano reinforcing materials.

The zwitterionic surfactant solution was used to solve the agglomeration problem due to the van der Waals force between carbon nano reinforcing materials. The individual MWCNT was dispersed in the zwitterionic surfactant solution by the associated positive and negative charges at the hydrophilic groups of zwitterionic surfactant. By coating this solution on the commercially pure sponge and fine Ti powders, highly homogeneous distribution of individual nano particle on those two kinds of Ti powders surface would be obtained, which never achieved by solid state mixing such as ball milling. The successful combination of the solution-coating technique and powder metallurgy process could be identified by the morphologies of the MWCNTs coated Ti powders, microstructures and mechanical properties responses of the hot extruded Ti/MWCNTs composite materials.

Microstructure of the hot extruded Ti/MWCNTs composites showed the high distribution of the in-situ formed TiC particles throughout the Ti matrix, which accounted for the high distribution of MWCNTs on the Ti powder surface in the context of solution-coating technique. Consequently, this microstructure contributed to increase of mechanical properties of the extruded Ti/MWCNTs composites via the dispersion strengthening mechanism of second phase. Moreover, the microstructure observation at higher magnification revealed the incompletely reacted MWCNTs or remained MWCNTs existing in the Ti matrix. These remained MWCNTs also contributed to the increase of mechanical properties of the extruded Ti/MWCNTs composites. Higher SPS temperatures consolidation caused an increase of TiC particles size with decreasing in mechanical properties of the composites. Amount of the remained MWCNTs decreased with increasing SPS temperatures, resulting in decrease of mechanical properties. The good balance of SPS temperature and time yielded the highest

mechanical properties at 1073 K and 1.8 ks. The yield stress and tensile strength of extruded fine Ti composite could be raised to 91.9% and 46.9%, compared to those of extruded Ti matrix without any reinforcement.

The dynamic properties and stability at elevated temperature of Ti/MWCNTs have also been evaluated by fatigue testing and high temperature tensile testing. The ability to scale up process from laboratory to industrial scale has investigated simultaneously during the fabrication of fatigue test samples. 860 g of fine Ti powders were used to fabricate fatigue test sample, comparing 130 g of fine Ti powders used in laboratory. The tensile properties evaluations of the scaled-up samples showed good results similar to those of laboratory. The fatigue test results of the extruded Ti/MWCNTs also showed the improvement results, compared to those of extruded fine Ti matrix and the previous study. The increase of fatigue strength of the extruded Ti/MWCNTs composites was mainly due to the dispersion strengthening mechanism of the TiC particles which retarded the dislocation movement efficiently. The evaluations of stability at elevated temperature of the extruded Ti/MWCNTs composites showed good mechanical responses. The yield stress and tensile strength at elevated temperature were maintained by the increased amount of the TiC particles in Ti matrix. In addition, the solution-coating technique showed the ability to be applied to other nano carbon reinforcing materials, i.e., acetylene black, carbon black particles and graphene sheets. The mechanical properties of the extruded Ti/ nano carbons composites were highly improved by adding small amount of those nano carbon materials via the solution-coating technique.

The improvements of the mechanical properties in static and dynamic modes including the stability strength at elevated temperature of the extruded Ti reinforced with MWCNTs clearly verified the application of the solution-coating technique in the powder metallurgy process for fabrication of high strength titanium metal matrix composites.

## 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、耐腐食性に優れるチタンにおいて、レアメタルを含まずに高強度化を実現すべく、高強度・高剛性を有する多層カーボンナノチューブ (MWCNT) を初めとする炭素系ナノ粒子を強化材としたチタン基複合材の創製と、その強度特性に及ぼす組織構造ならびに炭素系ナノ粒子含有量の影響を明らかにしている。主な成果は下記の通りである。

1) MWCNT を分散強化材として利用する際の課題であるファンデルワールス引力に起因する MWCNT の凝集現象を解決すべく、両性イオン界面活性剤を含む水溶液中に CNT を添加することでその表面を界面活性剤により修飾し、親水基側に帯電した＋／－電荷間における相互引力を利用して凝集状態にある MWCNT を独立した単分散状態とすることに成功している。このような MWCNT 分散水溶液を用いて、純チタン粉末の表面に単分散 MWCNT が均一被覆する複合粉末を作製している。また、粉末表面の CNT 被覆量は、分散液の MWCNT 濃度と直線関係を有しており、チタン複合材料に含まれる CNT 量は、使用する分散水溶液の CNT 濃度により制御できることを明らかにしている。

2) MWCNT 被覆チタン粉末を固相状態で焼結固化した後、熱間押出加工を施すことにより CNT 分散チタン基複合材料を作製し、組織構造解析の結果、チタン素地中において MWCNT に加え、焼結過程で反応合成する TiC 微粒子が均一分散していることを確認している。ただし、1100℃を越える高温焼結時には、その場合合成する TiC の粒成長が生じるとともに、MWCNT の残存量が著しく低下する。また、軽元素から構成される両性イオン界面活性剤は、焼結過程において気化し、材料内部に空隙などの欠陥を形成することから、使用する界面活性剤の TG-DTA 結果より焼結前工程としてアルゴンガス雰囲気中での 600℃熱処理により分解・除去できることを明らかにしている。

3) CNT を含まない純チタン粉末押出材では、UTS: 625MPa、YS: 421MPa に対して、MWCNT2%濃度の水溶液を用いたチタン複合材料 (CNT 含有量:0.46wt%) は、UTS: 913MPa、YS: 808MPa と 25%を越える破断伸びを有しており、汎用チタン合金と同等の強度、ならびにより優れた延性を発現することを確認している。本研究で作製した MWCNT 強化チタン基複合材料の強化機構として、MWCNT/TiC の第 2 相分散強化、結晶粒微細化、チタンへの炭素固溶強化が考えられる。異なる MWCNT 含有量のチタン材料について、SEM による組織構造の定量化データおよび XRD による格子定数の計測値を用い、引張耐力における各材料因子の寄与率を解析したところ、上記の複合材料において結晶粒径の微細化効果: 405MPa、第 2 相分散強化: 349MPa、炭素原子の固溶強化: 54MPa であることを明らかにしている。

4) 400℃での高温強度特性に関して、純チタン材の UTS; 176MPa に対してチタン複合材料 (CNT 含有量;0.91wt%) は 368MPa の UTS を示しており優れた耐熱強度を有している。組織解析の結果、前者ではチタンの平均結晶粒径が常温; 11.7  $\mu$ m から 400℃; 52.0  $\mu$ m へと粗大化するが、後者では常温と 400℃で顕著な差異はなく 7.4~7.7  $\mu$ m の範囲となる。この要因は、主にチタンの結晶粒界に存在する TiC 粒子の Pinning 効果であることを確認している。

以上のように、本論文では、純チタン粉末表面への単分散 MWCNT の均一被覆法と固相焼結法により完全レアメタルフリーの CNT/TiC 粒子分散強化チタン複合材を創製し、組織構造と力学特性の関係を解析することで多くの新規かつ重要な知見を明らかにしている。

よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。