研 究

Ti-6Al-7Nb 合金粉末による MIM プロセスの最適化

長田 稔子^{☆1}, 三浦 秀士^{☆1}, 伊藤 芳典^{☆2}, 藤田 誠^{☆3}, 有本 伸弘^{☆3}^{☆1}九州大学大学院, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744.^{☆2}静岡県工業技術研究所浜松工業技術支援センター, 〒431-2103 浜松市北区新都田 1-3-3.^{☆3}(株)大阪チタニウムテクノロジーズ, 〒660-8533 尼崎市東浜町 1.

Optimization of MIM Process for Ti-6Al-7Nb Alloy Powder

Toshiko Osada^{☆1}, Hideshi Miura^{☆1}, Yoshinori Itoh^{☆2}, Makoto Fujita^{☆3} and Nobuhiro Arimoto^{☆3}^{☆1}Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan.^{☆2}Hamamatsu Industrial Research Institute of Shizuoka Prefecture, 1-3-3 Shinmiyakoda, Hamamatsu 421-2103, Japan.^{☆3}OSAKA Titanium technologies Co., Ltd., 1 Higashihama-cho, Amagasaki, Hyogo 660-8533, Japan.

Received June 28, 2008

SYNOPSIS

Ti-6Al-7Nb alloy has been developed for more suitable biomaterial in place of Ti-6Al-4V alloy because of vanadium toxicity to human body. In this study, the metal injection molding process was applied to produce the Ti-6Al-7Nb alloy compacts using alloy powder. For comparison, the mixed elemental powders of Ti, Al and Nb, and pre-alloyed powders of Ti-Al and Al-Nb were also used. The effects of sintering conditions on the microstructures, relative density and mechanical properties of injection molded compacts were investigated. Sintered compacts using alloy powder showed relatively higher mechanical properties than the compacts using mixed powder. Eventually, the compacts using alloy powder were improved to be 900 MPa of tensile strength with 15 % of elongation, which are comparable to the properties of wrought materials.

KEY WORDS

metal injection molding, Ti-6Al-7Nb alloy powder, sintering temperature, oxygen content, mechanical properties

1 緒 言

純チタンおよびチタン合金は比強度が高く、耐食性にも優れていることから宇宙・航空機用材料として開発が始められたが、その有用性から現在では化学プラントや原子力発電所、建築・土木関係、自動車にも用いられており、生体適合性も良好であることから医科・歯科用材料、スポーツ用品、アクセサリといった小物に至るまで需要が広がりつつある。しかしながら、純チタンおよびチタン合金は一般に被切削性に劣る難加工材であり、加工費がステンレス鋼の約2倍、アルミニウム合金の約5~10倍で非常に高いという欠点を持つ¹⁾。そのため、三次元複雑形状部品がニアネットシェイプで作製可能である金属粉末射出成形 (Metal Injection Molding, MIM) 技術は、加工コストの高い純チタンおよびチタン合金にとって形状付与の有効な手段になると考えられ、種々の研究が進められている²⁻⁴⁾。

代表的なチタン合金はTi-6Al-4V合金であり、強度、延性、靱性のバランスを備え、かつ適度な加工、溶接もできること

からチタン合金の需要量の約8割を占めている。しかしながら、バナジウムは人体に対して有害であることが指摘されていることから、生体材料用にはVを人体に対して無害であるNbと置換した、いわゆるTi-6Al-7Nb合金が開発されている。MIMプロセスによるTi-6Al-7Nb合金には、Ti, Al, Nbなどの素粉末やTi-Al, Al-Nbなどの予合金粉を用いた研究^{5,6)}があり、MIMプロセスの有用性と得られる合金の機械的特性も良好であることが確認されている。

一般に合金粉は混合粉に比べて、各種元素の偏析が少なく、かつ均質な組織を呈することから、その機械的特性にも優れることが知られている。そこで、主に生体材料への適用を見越して、新たにTi-6Al-7Nb合金粉末が開発されたので、本研究ではTi-6Al-7Nb合金粉を用いたMIMプロセスの確立を目指し、機械的特性に優れたTi-6Al-7Nb合金焼結体を作り出すことを目的として、最適なMIM条件についての調査を行った。調査対象としては、密度、元素分析、焼結体組織観察、引張特性を取り上げ、焼結温度や焼結時間の変化がこれらの調

査結果にどのような影響を与えるかについて検討した。また、得られた結果と、上記の各種混合粉の結果との比較検討も行った。

2 原料および実験方法

使用粉末は、ガスアトマイズ法で製造されたTi-6Al-7Nb合金粉 (TILOP67-45, 大阪チタニウムテクノロジー(株)製, 平均粒径 $27.4\mu\text{m}$) である。粉末の化学組成を Table 1 に、粉末の電子顕微鏡 (SEM) 写真を Fig.1 に示す。また、比較のための混合粉は、Ti, Nb および粒径の異なる 2 種類の Al 粉末と、Ti-Al, Al-Nb の予合金粉を用いた。粒径 $45\mu\text{m}$ 以下の Al 粉末を Coarse Al, $10\mu\text{m}$ 以下の Al 粉末を Fine Al と称することにする。各種粉末の化学組成を Table 2 に示す。

バインダは、アタクチックポリプロピレン (Atactic Polypropylene, APP), エチレン酢酸ビニル (Ethylene vinyl acetate, EVA), パラフィンワックス (Paraffin Wax, PW), カルナウバワックス (Carnauba Wax, CW), フタル酸 n-ジブチル (Di-n-butyl Phthalate, DBP) を使用した。

混練は、混合攪拌機を加熱した後、バインダを融点の高いものから順に投入した。続いて、溶解したバインダが粉末を均等にコーティングできるように粉末を少量ずつ投入し混練した。粉末とバインダの混合比は 65:35 (vol%) とした。射出成形は型締力 50 ton, スクリュー径 28 mm の横型射出成形機 (J50SAII, 日本製鋼所(株)製) を用いて、ダンベル型試験片を作製した。

本研究では、脱脂の第一段階としてヘプタンによる抽出と加熱による揮散を組み合わせた溶媒脱脂を行い、第二段階として真空脱脂焼結炉を用いた加熱脱脂を行った。脱脂を二段階に分けるのは、脱脂時間の短縮が可能となり、また揮散したバインダによる真空脱脂焼結炉の汚れを軽減できるからである。加熱脱脂および焼結には、脱脂と焼結が連続して行え、かつ雰囲気も自由に設定できる真空脱脂焼結炉 (CP-7P-35, 島津メクテム(株)製) を用いた。チタンは非常に活性な金属であることから焼結中に炭化や酸化の恐れがあるため、モリブデン容器中に試料を設置することにより、炉内のヒータ、容器等のグラファイトの遊離による炭化を防いだ。また、スポンジチタンをモリブデン容器の周囲に分散させ、酸素のゲッター材として用いることにより試料の酸化防止も図った。なお、試料のセッター材にはイットリアを用いた。焼結温度は $1150\sim 1350^{\circ}\text{C}$ で焼結時間を 2~6 h とした。焼結雰囲気は、 600°C までの加熱脱脂段階はアルゴン、 600°C 以上の焼結段階では $10^{-3}\sim 10^{-2}\text{ Pa}$ オーダーの真空中とした。

焼結体の評価は、アルキメデス法による密度測定のと、光学顕微鏡による組織観察、さらに、電子線マイクロアナライザ (Electron Probe Micro Analyzer, EPMA-1600, 株式会社島津製作所製) を用いて焼結体中における Ti, Al, Nb の各元素の分散状況を調べた。また、酸素窒素同時分析装置 (TC-500SP, LECO 社製) および炭素分析装置 (EMIA-110, 株式会社堀場製作所製) により焼結体中の酸素量、窒素量および炭素量の測定を行った。機械的特性の調査には、引張試験機 (AG-5000A, 株式会社島津製作所製) を用いてクロスヘッドスピード 2 mm/min で引張試験を行った。

3 実験結果および考察

3.1 合金粉を用いた MIM 材の諸特性

焼結体の相対密度と焼結温度・時間の関係を Fig.2 に示す。各焼結時間においては、焼結温度の上昇に伴い、相対密度も

Fig.1 SEM image of Ti-6Al-7Nb alloy powder.

Table 2 Chemical composition and particle size of various elemental and pre-alloyed powders.

		Composition (mass%)			Size (μm)
		O	C	Fe	
Ti		0.140	0.008	0.044	<45
Al	Coarse	---	---	0.130	<45
	Fine	---	---	0.140	<10
Nb		---	---	0.004	<45
Ti-35.7Al		0.620	---	0.015	<45
Al-53.8Nb		0.064	0.024	---	<45

Table 1 Chemical composition of Ti-6Al-7Nb alloy powder.

Chemical composition (mass%)								
Al	Nb	Fe	Ta	C	H	N	O	Ti
5.61	6.5	0.083	0.004	0.023	0.009	0.009	0.157	Bal.

Fig.2 Relationship between relative density and sintering temperature.

増加している。また、各焼結温度においては、焼結時間の増加とともに相対密度の増加が確認された。

焼結体断面をフッ化水素酸水溶液により腐食し、組織観察を行った結果をFig.3に示す。まず各焼結時間のものを比較すると、焼結温度の上昇に伴い、気孔の数が減少していることがわかる。同様に、焼結時間が増加すると、気孔の数も減少している。しかし、1350°C×2hの焼結体や1300°C×4hの焼結体では、微細な気孔が減少し比較的大きな気孔が残存していることから、大きな気孔が小さな気孔を取り込んでより大きな気孔になる、いわゆる気孔のオストワルド成長が起きていると考えられる。また、いずれの試料断面においても針状組織が観察され、焼結温度および焼結時間の増加に伴い、針状組織の粗大化も起きている。

Fig.3 Optical micrograph of sintered compacts.

次に、電子線マイクロアナライザ(EPMA)を用いて行った、焼結体断面における Ti, Al, Nb の各種元素の分散状況の観察画像結果を Fig.4 に示す。いずれの焼結条件とも、Ti は均一に分散しており、気孔に相当する部分においては少ないようである。なお、Al は α 相安定化元素であることから、針状組織の中ほど(プレート状)に α 相が形成されている。一方、 α 相の境界部分(粒界)に Nb が多く析出しており、Nb は β 相安定化元素であることから α 相の周囲に β 相が存在していることになる。もちろん、Nb が多く析出している部分では Al が少なくなっているのは言うまでもない。

Fig.5 に、焼結体中における酸素分析の結果を示す。焼結体においては原料粉末より酸素量が若干増加したが、2h の焼結体では、焼結温度の違いによる酸素量の差異はほとんどみられなかった。焼結温度 1250°C と 1300°C で 4h 焼結したものだけ、約 0.3 mass% とやや高い数値を示した。Fig.6 は、焼結体中における炭素分析の結果である。酸素分析の結果とほぼ同様に、2h の焼結体では焼結温度の違いによる差異は少なく、やはり 4h 焼結で焼結温度が 1250°C と 1300°C のものがやや高い数値を示した。これらは、焼結時の真空度のばらつきが影響しているものと思われるが、いずれも機械的特性に

大きな影響を及ぼすほどの量ではないことが次のことから言えるようである。

引張強さと焼結温度の関係を Fig.7 に示す。2h の焼結体においては、焼結温度の上昇に伴って引張強さの向上がみられる。また、4h 焼結体および 6h 焼結体では 2h 焼結体より高い引張強さを示したが、焼結温度の上昇による引張強さに差

Fig.5 Relationship between oxygen content and sintering temperature.

Fig.4 Characteristics X-ray image of various sintered Ti-6Al-7Nb alloy powder compacts.

Fig.6 Relationship between carbon content and sintering temperature.

Fig.7 Relationship between tensile strength and sintering temperature.

Fig.8 Relationship between elongation and sintering temperature.

異は少なく、すべて優れた引張強さを示した。破断伸びの結果をFig.8に示す。同一密度においても引張強さに比べてばらつきが大きい、一般には焼結体内部に残存する気孔の大きさや分布に影響しているものと思われる。また、すべての焼結時間において1250°Cまで焼結温度の上昇による向上がみられるが、1300°C焼結においては低下し、それ以上の温度における向上はない。これは針状組織の粗大化が大きく影響した

Fig.9 Comparison of relative sintering density for sintered compacts using alloy and mixed powders.

Fig.10 Comparison of oxygen content for sintered compacts using alloy and mixed powders.

Fig.11 Comparison of carbon content for sintered compacts using alloy and mixed powders.

ものと考えられる。

3.2 合金粉および混合粉との比較

混合粉は4h焼結を行っていたため、合金粉の4h焼結体との結果を比較する。Fig.9に、合金粉と混合粉の相対密度についての比較を示す。粒径の大きいAl粉末の流出孔⁶⁾によりTi+Nb+CoarseAl焼結体の相対密度は低い、全般的に混合粉の方が合金粉より高い相対密度を示した。Fig.10, Fig.11に

Fig.12 Comparison of tensile strength for sintered compacts using alloy and mixed powders.

Fig.13 Comparison of elongation for sintered compacts using alloy and mixed powders.

合金粉および混合粉の酸素、炭素分析結果を示す。混合粉の中でも、Ti-Al 粉末は酸素量が 0.62 mass% と高かったことにより Ti-Al 粉を用いた焼結体が最も高い酸素量を示し、ついで合金粉がその他の混合粉よりも高い酸素量を示したが、いずれも 0.3 mass% 以下と低い値であった。炭素分析の結果は、合金粉、混合粉ともに 0.08 mass% 以下と低い値であった。これらの結果から、酸素量および炭素量はいずれの粉末の場合でも機械的特性に影響を及ぼす量ではないと考えられる。

Fig.12, Fig.13 に引張強さおよび破断伸びに関する、合金粉と混合粉との比較を示す。引張強さに関しては、合金粉の方が混合粉よりかなり高い値を示しており、1300°C×4h のものでは約 900 MPa もの高い引張強さとなっている。また、Ti+Nb+CoarseAl 以外の焼結体において、焼結温度の上昇とともに引張強さの向上がみられる。伸びに関しては、すべての焼結体において、焼結温度 1250°C を最大値としてそれ以上の焼結温度では伸びの値が下がっていることがわかる。これは針状組織の粗大化が大きな原因であるが、合金粉の 4h 焼結体は 15% もの高い値を示した。いずれにせよ、合金粉は混合粉より密度は低かったが、機械的特性に優れていた理由としては、構成元素の偏析が見られず、より均質な組織が得られたことに起因したものと言えよう。

4 結 言

Ti-6Al-7Nb 合金粉を用いた MIM プロセスの確立を目指して、最適な MIM 条件についての調査を行い、機械的特性を評価した結果、以下の結論を得た。

- (1) 2, 4, 6h のすべての焼結時間において、焼結温度の上昇により引張強さの向上がみられたが、伸びは焼結温度 1250

°C を最大値としてそれ以上の温度では低下した。これは組織の粗大化が原因と考えられる。

- (2) 合金粉による焼結体は、混合粉による焼結体を上回る機械的特性を示した。1250°C×4h の焼結体では約 13~14% の伸びと約 900 MPa の引張強さを呈しており、これは、溶製材の特性に匹敵するものであった。

文 献

- 1) M. Hagiwara and Y. Kaieda: "Powder metallurgy of Titanium Alloy", Journal of Japan Society for Technology of Plasticity, 26(1985)1076-1081.
- 2) H. Miura, T. Masuda, T. Ogasawara, and Y. Kankawa: "High performance injection molded Ti compacts", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 49(2002)825-828.
- 3) Y. Itoh, T. Harikou, K. Sato, and H. Miura: "Fabrication of near- α titanium alloy by metal injection molding", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 52(2005)43-48.
- 4) T. Osada, H. Miura, T. Yamagami, K. Nishiyabu, and S. Tanaka: "Gas nitriding mechanism in titanium powder injection molded products", Material Science Forum, 534-536(2007)361-364.
- 5) Y. Itoh, H. Miura, T. Uematsu, K. Satoh, and M. Niinomi: "Improvement of the Properties of Ti-6Al-7Nb Alloy by Metal Injection Molding", Proceedings of 2007 International Conference on Powder Metallurgy and Particulate Materials, (2007)4-81-86.
- 6) Y. Itoh, H. Miura, K. Satoh, and M. Niinomi: "Fabrication of Ti-6Al-7Nb Alloys by Metal Injection Molding", Material Science Forum, 534-536(2007)357-360.