研 究

Fe, Cr 添加による Ti-6Al-4V 合金 MIM 焼結体の高強度化

伊藤 芳典^{☆1}, 植松 俊明^{☆1}, 佐藤 憲治^{☆1}, 三浦 秀士^{☆2}, 新家 光雄^{☆3}^{☆1} 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.^{☆2} 九州大学大学院工学研究院機械工学部門, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744.^{☆3} 東北大学金属材料研究所生体材料学研究部門, 〒980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1.

Effect of Fe or Cr Addition on the Strengthening Ti-6Al-4V Alloy by Metal Injection Molding

Yoshinori Itoh^{☆1}, Toshiaki Uematsu^{☆1}, Kenji Sato^{☆1}, Hideshi Miura^{☆2} and Mitsuo Niinomi^{☆3}^{☆1}Hamamatsu Technical Support Center Industrial Research Institute of Shizuoka Prefecture,
1-3-3 Shinmiyakoda, Kita-ku, Hamamatsu 431-2103, Japan.^{☆2}Dept. Mech. Eng., Faculty of Eng., Kyusyu University, 744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan.^{☆3}Dept. Biomaterials Science, Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577, Japan.

Received December 19, 2008

SYNOPSIS

It has been found that the sintered MIM Ti-6Al-4V alloy compacts were strengthened by addition of fine Mo powder because of the microstructural modification. In this study, the metal injection molding process has been applied to strengthen Ti-6Al-4V compacts by addition of Fe or Cr powders, which are the same beta stabilizing elements as Mo and are more cost effective powders as compared to Mo powder. The effect of Fe or Cr contents and sintering conditions on the mechanical properties, oxygen content and microstructures of the sintered compacts were mainly investigated. The microstructures of sintered compacts were consisted of acicular alpha phase and intergranular beta phase, and the acicular alpha phase showed fine with increasing Cr content. The tensile strength of sintered compacts was increased with increasing Fe or Cr contents, and the effect of Fe addition for strengthening the sintered compacts was larger than Cr or Mo addition. Eventually, the tensile strength of sintered compacts added 2 mass% of Fe was improved to be 1010 MPa with 11.2% of elongation, and the compacts added 4 mass% of Cr showed the excellent tensile strength of 1040 MPa with 16.1% of elongation.

KEY WORDS

metal injection molding, Ti-6Al-4V, mixed powder, strengthening, mechanical property

1 緒 言

TiおよびTi合金は比強度が大きく、高い耐食性や生体適合性など優れた特性を示すが、機械加工性や塑性加工性に劣ることから、加工コストが高いという欠点がある。したがって3次元複雑形状の金属部品をニアネットシェイプで作製でき、後加工をほとんど必要としない金属粉末射出成形法(MIM)は、TiおよびTi合金の有効な加工法のひとつに挙げられている。Ti-6Al-4V合金は、機械的特性に優れ、強度と延性のバランスが取れた万能型合金として、チタン合金の中でも最も広く用いられている。筆者らはTi合金系射出成形材のさらなる特性向上に向けて、本合金系についても原料粉末や第3元素添加の影響などに関して研究を行っている¹⁻³⁾。既報³⁾では、Ti-6Al-4V合金に適切な量のMoを添加することにより、焼結体中の針状組織($\alpha+\beta$ 相)が微細化され、Mo添加量の増加と

ともに引張強度は向上し、Mo添加量が4 mass%までは10%以上の良好な伸びとともに60 MPa以上の強度増加が得られることを報告した。

本研究では、さらなる高強度を有するTi合金系射出成形材を得ることを目的とし、Ti-6Al-4V合金へMoと同じ β 安定化元素で、より安価で資源としても豊富なFeおよびCrの添加を試みた。また、FeおよびCrの添加量は、Moの添加量が4 mass%を超えると急激に伸びが減少するという結果から、 β 安定化元素の添加量には適度な量があると考え、次式に示される、 β 相の相安定性の目安となるMo当量式⁴⁾から決定した。

$$[\text{Mo}]_{\text{eq}} = [\text{Mo}] + [\text{Ta}]/5 + [\text{Nb}]/3.6 + [\text{W}]/2.5 + [\text{V}]/1.5 \\ + 1.25[\text{Cr}] + 1.25[\text{Ni}] + 1.7[\text{Mn}] + 1.7[\text{Co}] + 2.5[\text{Fe}]$$

4 mass%のMoは上式より1.6 mass%のFeおよび3.2 mass%の

Crに相当することから, Fe添加量を1 mass%および2 mass%, Cr添加量を2 mass%および4 mass%とし, FeあるいはCrの添加量と種々のプロセス条件が, 金属組織, 機械的特性など焼結体の諸特性に及ぼす影響について調査検討を行ったので, その結果を報告する.

2 試料および実験方法

原料粉末にはガスアトマイズ法より作製されたTi粉末(大阪チタニウムテクノロジー株: TILOP-45)と, 粉砕法により作製されたAl-40V合金粉末(日本電工株: VAl-3, 粒度<20 μm)を用い, 添加粉末としてカルボニル法により作製されたFe粉末(福田金属箔粉工業株: カルボニルFE OM)および粉砕法により作製されたCr粉末(F. W. Winter Inc. & Co.: ELCR-EL-F4)を用いた. 用いた粉末の化学組成および粒径をTable 1に, 走査電子顕微鏡写真をFig.1に示す. Cr粉末は不規則形状でFe粉末よりも微細かつ酸素量が若干高く, Fe粉末は炭素量が他の粉末と比較して一桁以上高い値となっている. 各種粉末は所定の組成となるように秤量したのち, 内部をArガスで置換したポリプロピレン製の円筒容器に封入し, 手製のボールミル装置を用いて3.6 ksの回転混合を行った. バインダは30 mass% ポリプロピレン, 40 mass% ポリメチルメタクリレート, 29 mass% パラフィンワックス, 1 mass% ステアリン酸の組成のもの⁵⁾を用い, 混合粉末とバインダを体積比で65:35とし, 加圧式ニーダ(株)モリヤマ:DI-5型)を用いて443 K

Table 1 Chemical composition (mass%) and particle size (μm) of the powders used in this study.

	O (mass%)	C (mass%)	Fe (mass%)	Particle size (μm)
Ti	0.130	0.008	0.044	<45
Al-40V	0.47	0.02	0.16	<20
Fe	0.38	0.74	val.	4.31*
Cr	0.75	0.025	0.22	2.97*

*Mean particle size

Fig.1 SEM images of a) Ti, b) Al-40V alloy, c) Fe and d) Cr powders used in this study.

にて8.1 ksの加熱混練を行い, 十分冷却したのち混練物を粉碎し, 射出成形用コンパウンドを得た. コンパウンドは型射出成形機(日精樹脂工業株: ST20S2V)を用いてダンベル型引張試験片(長さ75.0 mm, 厚さ2.0 mm, 平行部幅5.0 mm, 平行部長さ30.0 mm)に成形した.

得られた成形体はn-ヘキサンを用いて343 K×21.6 ksの溶媒抽出処理を行い, バインダの65~70%を除去した後⁵⁾, 加熱脱脂と真空焼結(10^{-3} ~ 10^{-2} Pa)を連続して行った. 焼結後は高真空(10^{-4} ~ 10^{-3} Pa)のまま室温まで炉内で冷却した. 焼結時間は28.8 ksとし, 焼結温度は1373 Kから1523 Kまで50 K間隔で4水準について行い, 焼結温度が焼結体の諸特性に及ぼす影響を詳細に調べた. 焼結体の評価は, 密度測定, 引張試験, 化学分析等により行った. 相対密度は, 1373 K×28.8 ksで焼結後, HIP処理を施した焼結体の密度測定から得られた値を真密度(1 mass% Fe: 4.456 Mg/m³, 2 mass% Fe: 4.481 Mg/m³, 2 mass% Cr: 4.456 Mg/m³, 4 mass% Fe: 4.498 Mg/m³)とし, 各種試験片5本の平均密度より算出した. 引張強度および伸びは引張試験より3本の試験片の平均値として求めた. 焼結体の酸素量, 炭素量は酸素・窒素分析装置(株)堀場製作所: EMGA-520), 炭素・硫黄分析装置(株)堀場製作所: EMIA-920V)を用いて, 引張試験後の試験片について測定を行い, それぞれ3回測定してそれらの平均値を採用した. 金属組織を観察するため, 光学顕微鏡によるミクロ組織観察, ならびにFeおよびCrの拡散状況を確認するため, 電子線マイクロアナライザ(株)島津製作所: EPMA8705)による濃度マッピングを行った. また, β 相の増加の程度を確認するため, X線回折試験も行った. なお, HIP処理を施した焼結体の金属組織を観察したところ, 数 μm の気孔がわずかに存在したが(100×100 μm の視野に数個程度), Ti-6Al-4V合金およびFe, Crの密度から理論密度計算により求めた値よりも高かったため, HIP処理材の測定値を真密度とした.

3 実験結果および考察

Fig.2に相対密度のFe, Cr添加量および焼結温度依存性を示

Fig.2 Effect of sintering temperature on the relative density of Ti-6Al-4V alloy compacts added various Fe or Cr contents.

す。Mo添加のデータは既報³⁾からの転記である(以下同様)。焼結温度の上昇とともに密度が向上し、28.8ksの長時間焼結であることも相まって、1373 Kの焼結温度でも相対密度が98%を超える高密度の焼結体が得られている。Fe添加に関しては、添加量の増加とともにわずかに密度が向上するようであるが、未添加の焼結体とほぼ同レベルであるのに対し、Crを添加した焼結体の相対密度は若干高い値を示している。これは、不規則形状で微細なCr粉末をより多く添加したことにより、粉末充填密度が向上し、さらに粉末同士の接触点が増加することから焼結が促進された²⁾ものと考えられる。Moを添加した焼結体の相対密度は理論密度計算から求めた値を真密度としたが、金属組織や引張試験後の破断面観察の結果など³⁾から、残存気孔が計算値よりも多く見られることから、Fig.2に示した値よりも低いと考えられる。

Fig.3, 4に機械的特性のFe, Cr添加量および焼結温度依存性を示す。引張強度はFeあるいはCrの添加により著しく向上しており、例えば1373 Kの焼結温度で未添加の焼結体と比較すると、2 mass%のFe添加で120 MPa、4 mass%のCr添加で

160 MPaもの引張強度の向上が見られ、いずれも1000 MPaを超える高い値を示している。しかしながら、焼結温度が高くなると、わずかに減少する傾向にある。これは長時間焼結を行ったことで、98%を超える高密度の焼結体が得られるが、後に示すように旧 β 結晶粒の粗大化が一因ではないかと考えている。一方、伸びについては、2 mass%のFeを添加した焼結体では10%を超える程度であるものの、概して14%を超える良好な値を示している。しかしながら、Feを添加した焼結体では1473 K以上で、Cr添加では1523 Kの焼結温度で伸びが減少する傾向を示している。以上のように引張特性はMoを添加した焼結体と同様の傾向であるが、強度に着目してみると、4 mass%のMo添加材と同程度の値は1 mass%のFeおよび2 mass%のCrを添加した焼結体で得られるようである。

Ti合金では焼結体の酸素量と炭素量が機械的特性に及ぼす影響は大きい¹⁾ため、焼結体の炭素量と酸素量を調べた。その結果をFig.5, 6に示す。酸素量と炭素量は焼結温度の上昇とともに増加する傾向にあるが、炭素量は0.04 mass%~0.06 mass%程度ときわめて低い値であった。2 mass%のFeを添加

Fig.3 Effect of sintering temperature on the tensile strength of Ti-6Al-4V alloy compacts added various Fe or Cr contents.

Fig.5 Effect of sintering temperature on the oxygen content of Ti-6Al-4V alloy compacts added various Fe or Cr contents.

Fig.4 Effect of sintering temperature on the elongation of Ti-6Al-4V alloy compacts added various Fe or Cr contents.

Fig.6 Effect of sintering temperature on the carbon content of Ti-6Al-4V alloy compacts added various Fe or Cr contents.

した焼結体で他と比較して炭素量が高くなっているが,これはFe粉末の元々高い炭素量よりもたらされたものと考えられる. 一方, 酸素量については, FeあるいはCrの添加によりわずかに増加する傾向にあり, これもFeおよびCr粉末がTi粉末と比較して元々酸素量が高いため, 焼結体にも影響を及ぼしたものと考えられる. いずれの焼結体も酸素量は0.35 mass%以下であり, 10%を超える良好な伸びを呈していることから, 機械的特性に多大な影響を与えるものではない.

組織観察を行った結果をFig.7に示す. すべての焼結体において, 針状の $\alpha+\beta$ 組織が観察された. Fe添加による金属組織への影響としては, 2 mass%のFeを添加した焼結体でわずかに針状組織が微細化する程度であった. 一方, Crを添加した焼結体では, Cr添加量とともに針状組織が細くなり, 微細

化に寄与していることがわかる. しかしながら, Moを添加した焼結体と比較すると, Cr添加の微細化への効果は小さいようである. 焼結温度の上昇とともに針状の α 相が伸長増大していることが観察されるが, この針状組織は冷却過程で焼結時に成長した等軸状の β 結晶粒の相変態により生じるもので, 高温焼結では変態前の β 結晶粒(旧 β 粒)の大きさは $100\mu\text{m}$ を超える粗大なものであったことが示唆される. また, 引張試験の結果において, 焼結温度の上昇とともに焼結密度は着実に向上しているのに対し, 引張強度および伸びが減少傾向を示した要因として, この旧 β 結晶粒の粗大化が影響したものと考えている.

以上の組織観察の結果から, FeあるいはCr添加による高強度化が針状組織のわずかな微細化だけでは説明することが

Fig.7 Microstructures of Ti-6Al-4V alloy compacts added various Fe or Cr contents and sintered at various temperatures.

Fig.8 Al-K α characteristic X-ray images of Ti-6Al-4V alloy compacts added various Fe or Cr contents and sintered at 1373 K and 1523 K for 28.8 ks.

Fig.9 Fe-K α and Cr-K α characteristic X-ray images of Ti-6Al-4V alloy compacts added various Fe or Cr contents and sintered at 1373 K and 1523 K for 28.8 ks.

できないことから、各元素の拡散状態を調べてみた。両元素の濃度分布を測定した結果をFig.8,9に、焼結体表面からのX線回折試験結果をFig.10に示す。 α 安定化元素であるAlは、金属組織で明るく観察される針状の α 相に濃化しており、一方 β 安定化元素であるFe, Crは金属組織で暗く観察される β 相へそれぞれ濃化していることがわかる。いずれの元素も、1373 Kの焼結では偏析は見られず、基地中に十分拡散しており、また1523 Kの高温焼結でもFe, Crの異常な析出等は見られなかった。またX線回折の結果からも、 α -Ti, β -Tiの回折線のみで、Ti-FeあるいはTi-Cr二元状態図から析出が予測されるTiFe, TiCr₂の回折線は観察されていない。 α -Ti(101)回折線の強度で規格化したX線回折の結果を見ると、 β 安定化元素であるFeあるいはCrの添加量の増加とともに β 相の回折線の強度が強くなっており、当該合金中の β 相の体積分率が上昇していることが示唆される。 β -Tiの回折線の角度を見ると、Moを添加した焼結体のみ低角度側にシフトしており、理論値($38.5(\pi/180)$ rad)に近づいていることから、FeあるいはCr

Fig.10 X-ray diffraction profiles of Ti-6Al-4V alloy compacts added various Fe or Cr contents and sintered at 1473 K for 28.8 ks.

を添加した焼結体の β 相の結晶構造にはより大きなひずみが残存していることが予測される。すなわち、Mo添加よりも

FeあるいはCr添加の方が高強度化されるという要因としては、金属組織の微細化のみでなく、FeあるいはCrの β 相内における体積分率の増加による β 相の固溶強化も寄与しているものと考えられる。

4 ま と め

MIMで作製されるTi合金系焼結体のさらなる機械的特性の向上を目的とし、Ti-6Al-4V合金へMoと同じ β 安定化元素で、より安価で資源としても豊富なFeおよびCrの添加を試み、それらの添加量や焼結条件を種々変化させて作製した焼結体の評価を行った結果、以下の結論を得た。

2 mass%のFeあるいは4 mass%のCrを添加することにより、10%以上の高い伸びを維持したまま、引張強度は著しく向上することがわかった。ただし、焼結温度を上げると、旧 β 結晶粒の粗大化の影響により、密度は向上するものの、引張強度、伸びは減少する傾向にあった。強度向上の要因については、Fe添加で $\alpha+\beta$ 相の針状組織がわずかに微細化する程度であったが、Cr添加ではMoと同様に微細化が見られ、かつFeあるいはCr添加による β 相の固溶強化による効果も示唆された。2 mass%のFeあるいは4 mass%のCrを添加し、1423 K $\times$ 28.8 ksの焼結を行うことで、それぞれ引張強度 1010 MPa, 1040 MPa, 伸び 11.2%, 16.1%の強靱なTi合金系焼結体を得

ることができた。

文 献

- 1) Y. Itoh, T. Harikou, K. Sato, and H. Miura: "Improvement of Ductility for Injection Moulded Ti-6Al-4V Alloy", Proceedings of 2004 Powder Metallurgy World Congress (PM2004), Vol. 4, 445-450.
- 2) Y. Itoh, T. Uematsu, K. Sato, and H. Miura: "Effect of Al-40V Alloy Powders on the Properties of Injection Molded Ti-6Al-4V Alloys", J. Jap. Soc. Powder Powder Metallurgy, 55(2008) 666-670.
- 3) Y. Itoh, T. Uematsu, K. Sato, H. Miura, and M. Niinomi: "Microstructural Modification for Injection Molded Ti-6Al-4V Alloys by Addition of Mo Powder", J. Jap. Soc. Powder Powder Metallurgy, 53(2006)750-754.
- 4) R. Boyer, G. Welsch, and E.W. Collings: "Materials Properties Handbook: Titanium Alloys", Third printing, ASM International, (1994)10.
- 5) Y. Itoh, T. Harikou, K. Satoh, and H. Miura: "Development of the Binder Systems for Solvent and Thermal Debinding in MIM process", J. Jap. Soc. Powder Powder Metallurgy, 49(2002) 518-521.