研 究

ガスアトマイズ法で製造した低酸素 Ti 粉末の金型成形

鎌田 政智^{☆1}, 高木 節雄^{☆1}, 徳永 洋一^{☆1}池田 保之^{☆2}, 白石 博章^{☆3}^{☆1} 九州大学工学部材料工学教室, 〒812 福岡市東区箱崎6-10-1.^{☆2} 九州大学大学院, 〒812 福岡市東区箱崎6-10-1.^{☆3} 住友シチックス(株)研究開発センター, 〒660 尼崎市東浜町1.

Die Compaction of Low Oxygen Titanium Powder Produced by Gas Atomization

Masatomo Kamada^{☆1}, Setsuo Takaki^{☆1}, Youichi Tokunaga^{☆1}
Yasuyuki Ikeda^{☆2} and Hiroaki Shiraishi^{☆3}^{☆1} Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University, 6-10-1
Hakozaki Higashi-ku, Fukuoka 812.^{☆2} Graduate School, Kyushu University, 6-10-1 Hakozaki Higashi-ku, Fukuoka 812.^{☆3} R&D Dept., Sumitomo Sitix Co. Ltd., 1 Higashihama-cho, Amagasaki 660.

Received January 11, 1993

Die Compactibility and strength of green compact were investigated for low oxygen titanium powder produced by means of induction drip gas atomization, and a technic to improve the green strength and repressing compactibility of the pre-sintered compacts were also examined.

Although the atomized titanium powder has good die compactibility owing to its high apparent density (55% in relative density), the green strength is not so high because the powder is spherical in shape. Therefore, the compacts pressed at low pressure have to be handled carefully. Addition of hydrided-dehydrided titanium powder (HDH powder) is quite effective in strengthening the green compacts, because of increase in contact area at powder/powder interface and an anchor effect by attachment of the HDH powder among large atomized powders.

Repressing compactibility of pre-sintered compacts produced from the mixture of the atomized titanium and HDH powders is also excellent. For example, the porosity decreases to less than 6.5% through 785MPa repressing process. High density titanium parts with correctly controlled dimension, therefore, can be produced by repress-resinter P/M process.

I 緒 言

TiやTi合金を溶製法で製造する場合, 特殊な溶解法を必要とする点や切削加工性に劣る点が問題になる。一方, 粉末冶金法では上記の問題が解決することに加えて, Tiは1155Kより高温で自己拡散係数が

大きいβ相を呈するため焼結性も優れている。したがって小型Ti部品の製造では, 粉末冶金法の利用がとくに有効となる。ただ, 国内で生産されているTi粉末の大部分は, 水素化Tiを粉碎・脱水素して得られるため, 粉碎過程で少なくとも0.25mass%程度の

酸素を吸収している．その後の処理で脱酸することはほとんど不可能なので，原料Ti粉の酸素はそのまま製品中に取り込まれ，延・韌性に悪影響を及ぼす傾向にある．とくに焼結材料では，残存気孔が内部切り欠きとして作用することを考慮すると，できる限り低酸素の粉末を原料粉として使用する必要がある．

このような背景のもと，すでに特殊なアトマイズ法により低酸素のTi粉末が試作され¹⁾，量産化の方向での検討も進んでいるが，その形状が球形のため圧粉体の強度に若干の問題が残る．本報では，通常の金型成形・焼結というプロセスでTi部品を製造するための基礎的研究として，まず新しいアトマイズTi粉末の圧粉性・成形性^{*1)}を評価したのち，圧粉体強度の改善方法や再加圧法適用の有効性について検討した．

II 実験方法

本研究に用いたArガスアトマイズTi粉末および水素化-脱水素Ti粉末（大阪チタニウム製造㈱製，TSP-350，以下HDH粉と記す）の化学組成・粒度をTable1に，SEM像をPhoto.1に示す．アトマイズ粉はタンデムを用いない高周波誘導ドリップアトマイズ装置¹⁾で製造しているため，その酸素量はHDH粉の25%以下の低レベルにある．また形状はほぼ球形であり5~150μmの粒径分布（平均粒径83μm）を持つ．一方，HDH粉は-350meshの微細な粉碎粉で，鋭角の形で不規則な形状を呈している．

両粉末は所定の比率に秤量・十分に混合後，超硬金型を用いてフローティングダイ法により無潤滑で加圧成形し8x5x30mmの圧粉体とした．一部圧粉体については，真空中（真空度3x10⁻³Pa）973K~1473Kで1.8ks予備焼結を施したのち 同様の手順で再加圧した．これら圧粉体は気孔率・抗折力の測定に供した．抗折力は3点曲げ試験結果より(1)式を用いて算出した．

$$\sigma = 3 d p / 2 w h^2 \tag{1}$$

ここでσは抗折力，pは破断荷重，dは支持間隔（20mm），wは試験片横幅（5mm），hは試験片高さ（8mm）である．

*1) 本報においては，粉末の圧粉性は圧粉体気孔率の大小で，成形性は圧粉体の3点曲げ強度で評価している．

Photo.1 SEM images of (a) atomized and (b) hydrided-dehydrided (HDH) Ti powders.

Table 1 Chemical compositions(mass%) and size of Ti powders used.

	Size	O	N	C	H	Ti
Atomized	-150μm	0.075	0.004	0.005	0.005	bal.
HDH	-45μm	0.33	0.007	0.009	0.02	bal.

Fig.1 Relation between compacting pressure and green porosity in atomized Ti powder compacts.

III 実験結果および考察

III-1 アトマイズTi粉の圧粉性・成形性

Fig.1 に金型成形したアトマイズTi粉圧粉体の気孔率と成形圧力の関係を示す．成形圧力の上昇とともに気孔率は確実に低下し，例えば588MPa成形の場合その値は約12%に達する．比較のために市販のミルスケール還元鉄粉（-100mesh），水アトマイズステンレス鋼粉 SUS304L（-100mesh）を同一条件で成形した結果，それぞれ気孔率は12%，20%であった．つまりアトマイズTi粉は，金型成形用として従来から使用されている粉末と同程度あるいはそれ以上の圧粉性を有していることがわかる．これは本粉末が

広い粒径分布を持つ球形粉のため見かけ密度が真密度の55%もあり、上記の鉄粉(32%)やステンレス鋼粉(32%)に比べて非常に高いことに起因している。

成形圧力と圧粉体気孔率の関係を数式的に取り扱おうとした研究例は多く²⁾、種々の関係式が提案されている。その中でも川北の式((2)式)³⁾は成形圧力が広範囲に変化しても実測値と良い一致を示す式として評価されている。

$$C = (V_0 - V) / V_0$$

$$= (a \cdot b \cdot P) / (1 + b \cdot P) \quad (2)$$

ここでCはかさべり度、 V_0 は加圧前の粉体容積、 V は加圧後の粉体容積、 P は成形圧力、 a および b は定数である。(2)式を変形して(3)式が得られる。

$$P/C = 1/(a \cdot b) + (1/a) \cdot P \quad (3)$$

圧力・体積の単位をそれぞれGPa、 mm^3 とし、 V_0 に粉末の見かけ密度より求めた値を用いて、Fig.1のデータについて(3)式の関係を検討した結果Fig.2を得た。 P/C と P は良好な直線関係を示し、川北の関係が成立している。両定数を求めると $a=0.441$ 、 $b=9.54$ となるので、(2)式にこれを代入することで本Ti粉をある圧力で成形した場合の圧粉体気孔率を算出することができる。

次に、同じくFig.1のデータをShapiro-Kolthoff⁴⁾とKonopicky⁵⁾の式((4)式)を用いて整理した結果をFig.3に示す。

$$\ln \{1/(1-D)\} = k \cdot P + c \quad (4)$$

ここで D は圧粉体の相対密度、 k および c は定数である。図中に示すように、圧粉変形過程は大きく3段階に分類される。島村⁶⁾は、同一径の球形銅粉を用いてそれぞれの変形過程を検討した結果、第1段階では粒子の再配列が、第2段階では接触部での局所変形による粒子の多面体化が起こり、第3段階では気孔が閉じて試料全体の塑性変形で緻密化が進むことを指摘している。圧粉体は、粉末同士の接触面における原子の吸引力によってその形状を保持しており⁷⁾、さらに複雑形状粉では粉末同士の絡み合いの効果、いわゆるアンカー効果の寄与もある。球形の本Ti粉の場合後者の効果は望めないため、圧粉体を得るためには少なくとも第2段階に達する程度の成形圧が必要であり、さらにある程度粉末同士の接触面積が増加するまで圧力を高めないと形状の保持が難しくなる。また酸素との親和力が強いTiでは程度の差こそあれ堅固な酸化膜で粉末表面が覆われているため、これが破れるような変形がないと原子の

Fig.2 Relation between compacting pressure and P/C in atomized Ti powder compacts.

Fig.3 Relation between compacting pressure and $\ln\{1/(1-D)\}$ in atomized Ti powder compacts, showing three characteristic stages of compaction.

吸引力も生じないことになる。実際、294MPa以下の低圧成形体では試料端に欠落が生じやすく、ハンドリングに注意を払う必要があった。結局、圧粉体のハンドリングをもう少し容易にし、金型成形用粉末としての特性をより優れたものにするためには、成形性すなわち圧粉体の強度を高める方向での検討も必要である。

III-2 圧粉体強度の改善

Fig.4は、アトマイズTi粉にHDH粉を添加・混合後490MPaで成形した圧粉体の気孔率・抗折力に及ぼすHDH粉添加量の影響を示す。気孔率に大きな変化はなく圧粉性への影響はほとんど認められないのに対

Fig.4 Effect of HDH powder addition on green porosity and bending strength in atomized Ti powder compacts.

Photo.2 Bending fracture surfaces of green compacts for (a) atomized Ti powder and (b) atomized Ti powder with 10mass% HDH powder.

して、抗折力は添加量とともに上昇し成形性が向上したことを示唆している。Photo.2 に(a)HDH粉無添加試料、(b)10mass%HDH粉添加試料の抗折破断面のSEM像を示す。無添加試料の粉末表面は滑らかで旧粉末接触面も平坦であるが、10mass%添加試料のアトマイズ粉表面はより荒い状態へ変化し、かつHDH粉はアトマイズ粉によく密着している。つまり鋭角的

な形状のHDH粉がアトマイズ粉にくい込むことで接触面積の増加やアンカー効果が生じて成形性が向上したと解釈できる。このほかPhoto.2(a)では、ほとんど変形していない多数の小粒子が、大粒子によって形成されたブリッジの隙間を埋める形で存在しているが、(b)ではこのような状態の小粒子は減少する傾向にある。球形粉中に不規則形状粉が混合されたことで粉末の分布状態が変化してブリッジの形成を抑制する方向に働いたとも考えられるが、詳細は不明である。いずれにしても単に他の粒子と点接触しているだけの小粒子は、圧粉体気孔率は低下させても圧粉体強度への寄与はない。したがって以上の点もHDH粉の添加で成形性が向上した理由の一つと考えてもよいであろう。

なお、HDH粉はアトマイズ粉の4倍以上の酸素を含むので、延・韌性は犠牲にしても酸素の固溶強化で高強度化を図る場合や強度・延性・韌性バランスを重要視する場合など、製品の使用目的に応じてその添加量を変化させ酸素量も制御する必要がある。

III-3 再加圧特性

気孔率が高いTi圧粉体を焼結しても緻密化が十分に進んで相対密度の高い製品が得られるが、反面収縮量も大きくなるので寸法精度に問題が生じる。つまりなるべく低気孔率の圧粉体を得て焼結に供することが望ましい。ただ、単純に成形圧を上げる手法には限界があるため、ここでは比較的低圧力で一次成形した圧粉体を予備焼結後、再び高圧力で加圧する手法(再加圧法)を用いて低気孔率化を試みた。

Fig.5 に10mass%HDH粉を添加したアトマイズ粉を392MPaで成形・予備焼結後、785MPaで再加圧した場合の再加圧体気孔率に及ぼす予備焼結温度の影響を示す。同図中には予備焼結体の気孔率も併示している。高温で予備焼結するほど緻密化が進んで予備焼結体の気孔率は低下するが、それに依存せず再加圧後の気孔率はほぼ一定値を示す。これは鉄粉でも確認されている⁸⁾ように、予備焼結体の圧縮強さに比べて785MPaの再圧縮力は極めて強大であり、それまでの履歴の差異はほとんど問題にならなかったためである。

Fig.6 は、Fig.5同様の一次成形体を1173Kで予備焼結後、種々の圧力で再加圧した場合の気孔率の変化を示す。圧力の上昇とともに気孔率は確実に低下し緻密な再加圧体となる。Table 2 に10mass%のHDH粉を添加したアトマイズTi粉およびミルスケール選

Fig.5 Effect of pre-sintering temperature on pre-sintered and 785MPa repressed porosity in atomized Ti powder compacts with 10mass% HDH powder.

Fig.6 Relation between repressing pressure and porosity in atomized Ti powder compacts with 10mass% HDH powder, pre-sintered at 1173K for 1.8ks.

Table 2 Porosity(%) of atomized Ti, reduced millscale Fe and atomized SUS304L powder compacts at repress-resinter P/M process.

	Green 392MPa	Pre-sint. 1173K-1.8ks	Repress 785MPa	Re-sint. 1473K-3.6ks
Ti	15.9	15.0	6.4	5.0
Fe	18.1	17.5	4.9	4.9
SUS 304L	28.5	28.7	14.7	12.4

元鉄粉・水アトマイズステンレス鋼粉 SUS304Lを一次成形 (392MPa) → 予備焼結 (1173K-1.8ks) → 再加圧 (785MPa) → 再焼結 (1473K-3.6ks) した場合のそれぞれの段階での気孔率を示す。再加圧後の気孔率に注目すると、Ti粉は鉄粉とほぼ同程度の値で

あり、非常に高い再加圧特性を有していることがわかる。その後の焼結で1.4%の気孔率低下が認められるが、線収縮率に換算すると僅か0.5%なので、寸法精度にも大きな問題はない。以上のように相対密度の高いTi製品を寸法精度よく製造するためには、再加圧法を用いて気孔率の低い圧粉体を得たのち焼結を施すことが有効であると結論できる。

IV 結 言

アトマイズ法で製造した低酸素Ti粉末の圧粉性・成形性を評価し、成形性の改善や再加圧特性について検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) アトマイズTi粉は金型成形用粉末として十分な圧粉性を有しているが、球形粉であるため成形性には若干の問題が残る。
- (2) アトマイズTi粉に 水素化-脱水素法で製造された市販のTi粉 (HDH粉) を添加すると 成形性が向上する。これは鋭角的な形状のHDH粉がアトマイズ粉にくい込むことによって粉末同士の接触面積が増加し、加えてアンカー効果も生じたことに起因する。
- (3) アトマイズTi粉は純鉄粉と同程度の優れた再加圧特性を示すので、相対密度の高いTi部品を寸法精度よく製造するためには再加圧法で気孔率の低い圧粉体を得て焼結に供することが望ましい。

最後に本研究のSEM観察は、九州大学工学部IMA特別実験室で行ったことを記しておきます。

文 献

- 1) 森盛, 山崎孝二, 白石博章, 有本伸弘, 落合崇: 材料とプロセス, 5(1992), 1811.
- 2) 例えば集録として P.J.James : Powder Met. Int., 4(1972), 193.
- 3) 川北公夫: 粉体および粉末冶金, 10(1963), 236.
- 4) I.Shapiro and I.M.Kolthoff : J. Phys. Colloid Chem., 51(1947), 483.
- 5) K.Konopicky: Radex Rundschau, 3(1948), 141.
- 6) 島村慶三, 鈴木一雄 : 粉体および粉末冶金, 22(1976), 265.
- 7) 粉末冶金技術協会編 : 粉末冶金技術講座4 金属粉の成形, 日刊工業新聞社, (1964), 2.
- 8) 竹内久祐, 戸田忠俊: 日本金属学会誌, 30(1966), 1126.