Ti-Mo-Al 混合粉の射出成形

武川淳二郎

石巻専修大学理工学部電子材料学科, 〒986 石巻市南境新水戸1.

Metal Injection Molding of Ti-Mo-Al Mixed Powder

Junjiro Takekawa

Dept. Electronic-Material, Fac. Sci. & Tech., Ishinomaki Senshu University, 1 Shinmito Minamisakai, Ishinomaki 986.

Received December 2, 1993

The injection molding process (MIM) for the Ti-15Mo-3Al alloys has been studied by using the mixed powder consisting of Ti, Mo and TiAl. The average size of these powders was $38\mu\text{m}$, $1.24\mu\text{m}$ and $9.4\mu\text{m}$, respectively. The results obtained were as follows.

- 1) The kneading, molding and debinding (in the first stage) processes were successfully performed even in the air.
- 2) The compacts debound at 210°C in the air, followed by debinding at $500\sim 550^\circ\text{C}$ in a vacuum, were densified to a relative density of 97% or more after sintering for 3 hours at 1296°C in a high vacuum.
- 3) Many precipitated TiC particles were observed in these sintered compacts, which were not observed for the compacts obtained by conventional P/M process.

1 緒 言

軽量で高強度、高耐食性を有するTi合金は溶解、鍛造、切削加工の工程を用いた場合、加工性が悪くまた偏析を生じ易い等の欠点があるため、その加工法として粉末冶金法が注目されてきた。本論はTi合金を用いて、より複雑形状製品の作製をめざし、混合粉を用いたMIM法の適用を試みた。合金として耐食性の高い β 相安定型でさらに生体適合性などを考慮してV元素を含まないTi-15Mo-3Al系を選び、その諸性質に及ぼすバインダー組成、脱脂条件、焼結条件等の影響について検討を行った。

2 実験方法

原料粉として平均粒径 $38\mu\text{m}$ のTi粉末（住友スチックス製）、 $1.34\mu\text{m}$ のMo粉末（日本新金属製）と $9.4\mu\text{m}$ のTiAl合金粉末（東洋アルミニウム製）を用いた。Al成分としてTiAl合金粉を用いたのはAl粉末をそのまま用いると大気中での混練、成形、脱脂の過程で酸化が起きると考えたためである。原料粉をV型ミキサーで混合後、大気中で混練して得られたパレットを射出成形して直径7mm、長さ10mmの円柱状の成形体を得た。成形材料はバインダーとして、比較的低融点の樹脂（EVA、HDPE）とワックスから成るものを用

いたコンパウンド (C-1) と上記の樹脂成分にPP (ポリプロピレン) を加えその分ワックスの割合を少なくしたコンパウンド (C-2) の2種類を用意した。脱脂は比較的低温までは大気中で行いその後400~700℃の各温度で真空中 (10^{-2} Paオーダー) で行った。脱脂後成形体は真空中 ($1.3 \sim 2.5 \times 10^{-4}$ Pa) 1200~1296℃で焼結を行い、得られた焼結体について密度、組織等を調べた。

3 実験結果及び考察

上記の混合粉とバインダーをニーダーを用いて170~180℃で混練を試みた結果、射出成形可能なペレットが得られる最少のバインダー量はC-1で14.4wt%、C-2で14.5wt%であった。C-1を用いた射出成形体を大気中で200~270℃で脱脂後真空中500℃で脱脂した際の、その大気中および真空中の脱脂率と更にそれらを焼結した際の相対密度をFig.1に示した。ここで脱脂率とは単純に脱脂過程での成形体の重量減少量より計算したもので見掛けの脱脂率と言えるものである。またTi-15Mo-3Al合金の理論密度としてはこの混合粉の圧粉体を真空焼結した後アーク溶解しボタン状の溶製材を作りその密度を測定して定めた4.90g/cm³を用いた。Fig.1より大気中脱脂の場合、脱脂率は温度とともに上昇し240℃で53%と最も高い値を示すが同時に酸化も始まりそれ以上の脱脂率は得られないことがわかる。500℃での真空脱脂においては大気中での脱脂温度が低いほど脱脂率は高くなり、大気中200℃で脱脂したものはほぼ100%脱脂された。しかしこの脱脂体は脆くてハンドリングが困難

Fig.1 Binder removal (in air and vacuum) and relative density (after sintering) vs. debinding temperature (in air).

Fig.2 Binder removal (in vacuum) and relative density (after sintering at 1287°C) vs. debinding temperature in vacuum (after debinding at 210°C in air)

であった。真空脱脂した試料を焼結した結果、脱脂率と焼結体の相対密度の間にはあまり相関性がなく、210℃で大気中脱脂後、500℃で真空脱脂したものが最も高い密度を示した。Fig.2に大気中での脱脂温度を、最も高い焼結密度が得られた210℃一定にして、この温度で脱脂後、真空中で脱脂温度を変化させて脱脂した際の脱脂率とそれらを1287℃で焼結した後の相対密度を示した。この場合、偶然、500℃の真空脱脂で脱脂率は最も高くなり、焼結密度もこのときに最大値を示した。このように大気中脱脂を一定温度にした場合は概ね真空脱脂における脱脂率が高いほど焼結密度は高くなった。Fig.3にFig.2と同様な関係をC-2について示した。この場合真空焼結温

Fig.3 Binder removal (in vacuum) and relative density (after sintering at 1287°C) vs. debinding temperature in vacuum (after debinding at 210°C in air)

度はFig.2で良い結果が予想された500~550℃の狭い範囲で変化させた。この温度範囲では脱脂率の変化はわずかであるが焼結密度は相対密度で約2%ものかなり大きな変化を示し、真空脱脂温度が530~550℃で高い値を示した。つぎに2種類のコンパウンドによる射出成形体を焼結密度が最も高くなるような脱脂条件で脱脂した後、焼結したときの温度と密度の関係をFig.4に示した。Fig.4より樹脂成分がやや多くさらにPPを含むバインダーを用いたC-2がC-1よりも緻密化し易く、さらに圧粉体より射出成形体がわずかに緻密化し易いことが示された。バインダーにPPを加えることにより焼結性が上がる原因についてははっきりしないが、PPを入れた場合に粉末粒子が緻密化し易い配列をとるようになることが考えられる。圧粉体よりも射出成形体がわずかに焼結性が良いのは、射出成形体の場合、脱脂工程などで残留するC(炭素)が何らかの影響を及ぼしているものと思われる。Fig.5に本実験に用いた原料混合粉と、1250℃で焼結した射出成形体と圧粉体のX線回折図を示した。混合粉に見られたMoの回折ピークが焼結体において完全に消失していることから合金化が起こっていることがわかる。また射出成形焼結体においては圧粉焼結体に見られないTiCのピークが見られ、バインダーからかなりのCが混入していることがわかる。逆に射出成形焼結体には圧粉焼結体に見られるTi酸化物と思われる回折ピークが見られないが、これは射出成形体においては焼結中にバインダーから

Fig.4 Relation between relative density and sintering temperature of injection molded compacts and die pressed compacts.

Fig.5 X-ray diffraction of the mixed powder and sintered compacts.

の残留Cが試料中の酸化物を還元するため、このためにFig.4に示したように射出成形体でより緻密化が促進されるものと考えられる。Photo.1にTi-15Mo-3Al射出成形体の焼結組織を示した。焼結温度が高くなるほど空隙が減少して1296℃ではわずかな球状の空隙を残すのみになり同時にかなりの結晶粒成長がみられた。また組織中に透明な水滴状の析出物がみられた。この析出物の存在については金子¹⁾らも指

Photo.1 Microstructures of injection molded Ti-15Mo-3Al compacts sintered at 1200~1296°C.

摘しているが、これはX線回折の結果で示されたTiCであると考えられる。Photo.2でTi-15Mo-3Alの射出成形体と圧粉体の焼結組織を比較した。TiCと思われる析出物が圧粉体の場合に全く見られないことはX線の結果と一致する。また圧粉体の場合、結晶粒成長が射出成形体よりも大きくなったが、これは京極²⁾らが示したように射出成形体の場合においてTiC析出物が粒成長を抑制していると考えられる。TiCが出来ないような製造条件やTiCが合金の機械的性質や耐食性にどの様に影響するかは今後検討する必要がある。これらの焼結組織においてはいずれも α 相と β 相が共存しているが、耐食性を考慮した場合、今後適当な熱処理により β 単相にする必要があると考える。

4 結 言

Ti, Mo及びTiAlの混合粉を用いTi-15Mo-3Al合金の射出成形を試み次の結果を得た。

- (1) Ti, Mo, TiAlの混合粉は大気中での混練、射出成形及び脱脂が可能であった。
- (2) この射出成形体は、大気中210℃と真空中500～550℃の脱脂を組み合わせを行った後、1296℃で真空焼結することにより97%以上の高い相対密度に達した。
- (3) 射出成形体の焼結組織において圧粉体のそれには見られないTiCの析出がみられ、結晶粒は圧粉体の場合より小さくなった。
- (4) X線回折の結果、圧粉焼結体においてのみTi酸化物が見られたが、射出成形体でバインダーより混入するCが酸化物の還元と焼結促進に

a) Injection molded compact.
Relative density: 96.9%

b) Die pressed compact.
Relative density: 96.0%

Photo.2 Sintered microstructures of
a) injection molded and
b) die pressed compacts.
(sintering temperature: 1287℃)

寄与していることも考えられた。

文 献

- 1) 金子泰成, 飴山恵, 斉藤勝義, 岩崎弘通, 時実正治: 粉体及び粉末冶金, 35(1988)646
- 2) 京極秀樹, 戸田拓夫, 篠原和充: 粉体及び粉末冶金, 40(1993)439