素粉末混合法による Ti-6Al-4V 合金の焼結・鍛造特性

水沼 晋^{☆1}, 友清 寿雅^{☆2}, 三牧敏太郎^{☆3}, 藤井 秀樹^{☆3}, 直井 久^{☆4}^{☆1} 新日本製鐵(株)プロセス技術研究所, 〒293 富津市新富20-1. ^{☆2} 新日本製鐵(株)名古屋技術研究部,
〒476 東海市東海町5-3. ^{☆3} 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所, 〒293 富津市新富20-1.^{☆4} 日鐵テクノリサーチ(株), 〒293 富津市新富20-1.

Sintering and Forging Characteristics of Sintered Ti-6Al-4V Alloy Produced by Blended Elemental Method

Susumu Mizunuma^{☆1}, Toshimasa Tomokiyo^{☆2}, Toshitaro Mimaki^{☆3}
Hideki Fujii^{☆3} and Hisashi Naoi^{☆4}^{☆1} Process Technology Research Lab., Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi, Futtsu 293. ^{☆2} Nagoya R & D Lab.,
Nippon Steel Corp., 5-3 Tokai-cho, Tokai 476. ^{☆3} Steel Products Lab., Nippon Steel Corp. 20-1 Shintomi, Futtsu
293. ^{☆4} Nippon Steel Techno Research Corp., 20-1 Shintomi, Futtsu 293.

Received December 28, 1995

SYNOPSIS

In the process of production of Ti-6Al-4V alloy, which consists of blending of extra-low-chlorine Ti and 60mass%Al-40mass%V master alloy, cold compaction, vacuum sintering and hot forging, the influence of compaction stress and sintering conditions on the density of sintered compacts and various forging characteristics of the sintered compacts were investigated.

The increasing rate of the compact density during heating up to sintering temperature depends on density of the green compact and heating time, with which it has a linear correlation. The increasing rate of the compact density during holding at sintering temperature is in proportion to the power of the holding time. The empirical equation of the density change during sintering was derived from these findings, and confirmed to coincide well with experimental values.

The density after forging is strongly influenced by pressure and plastic deformation during forging. The holes in the compact can be rejected completely by suitable forging condition, except the surface area of the compact where the temperature reduces rapidly compared with that of the inner part of the compact.

KEY WORDS

titanium alloy, extra low chlorine Ti powder, master alloy, Ti-6Al-4V alloy, CIP, cold compaction, vacuum sintering, density, forging

1 緒言

チタン合金は比強度が高く、耐熱性、耐食性に優れ、航空宇宙機器材料、化学工業用材料などに使用されている¹⁾。しかし、溶解や鍛造、切削加工などの製造コストが高く、これを改善するためのNear Net Shape (NNS) 成形技術として粉末冶金法が注目されている。粉末冶金法の利点としては、これ以外にも偏析が少ないこと、材質の異方性が少ないこと、溶解法では製造できない成分系の製品が製造可能であることなどがあげられる。

チタン合金の粉末成形法には主として二種類がある。

一つは合金成分組成の粉末を使用する合金粉末法であり、他は、純チタン粉末と母合金粉末を用いる素粉末混合法である^{2), 3)}。この標準的工程は、通常は、上記混合粉末をCIP (Cold Isostatic Pressing) あるいは金型成形を用いて所定の形に圧粉成形し、真空焼結処理により合金化し、さらに、この合金中に存在する残留空隙を除去するHIP (Hot Isostatic Pressing) 成形などから構成される。この方法は、合金粉末成形法に比して、原料粉が安価、室温での成形が可能、広範囲の組成の合金が製造可能などの利点がある。

この粉末混合法に関しては多くの研究がなされてい

る。Ti-6Al-4V合金については、S. Abkowitzら⁴⁾、萩原ら²⁾、また山崎ら⁶⁾が成形・焼結条件が焼結体の密度におよぼす影響について報告している。また、極低塩素チタン粉末を使用すること、HIP技術の確立などにより密度が100%に達し、溶製材なみの疲労特性をもつようになることを明らかにしている。さらに、組織制御を施し金属組織を微細化すれば、疲労特性は溶製材のデータ幅の上限値以上に達することも報告されている^{2), 5)}。

しかし、自動車用部品など民生品に適用するにはこれらの方法でもなおコスト高である。そこで、コストに占める割合の大きいHIP工程をより生産性の高い焼結鍛造(粉末鍛造)で置き換えることが可能であれば都合がよい。

焼結鍛造法はいくつかの金属についてすでに実用化されている。開発がもっとも早く進んだのは、鉄合金でありコンロッドなど自動車用部品へ適用されている。この分野では、最適な鉄粉の条件、鍛造時の割れや密度の挙動、最適プリフォーム形状などが明らかにされ、また全自動製造設備の開発などによりほぼ製造技術が確立していることなどが木村により解説されている⁷⁾。最近では急冷凝固アルミニウム合金も実用化されている。この分野では鍛造時の塑性変形により粉末表面の酸化膜の悪影響を除く技術などが開発されている⁸⁾。しかし、チタン合金に対して焼結鍛造を適用した例は報告されていない。

以上のような背景のもとで、筆者らは、粉末混合法におけるHIP工程を焼結鍛造で置き換えることを目的として一連の研究を行っている。本報告は、これらの内で、焼結収縮挙動におよぼす各種成形・焼結条件の影響および単純形状金型により調査した焼結鍛造特性に関するものである。

2 成形焼結挙動および焼結密度推定式

焼結鍛造における鍛造用素材の適正な製造条件を明らかにするために成形焼結条件を変化させて焼結挙動を調査した。また、鍛造用素材の寸法を正確に決めるために必要な密度推定式も同時に導出した。

2.1 実験方法

試験に用いた粉末はTi粉と60mass%Al-40mass%V母合金粉の混合粉で、混合割合はTi:60Al-40V=89.5:10.5とし、v型混合器で1時間の混合を行った。Photo.1に粉末の外観写真を示した。Ti粉は平均粒径80 μ mの極低塩素粉(CI $\leq$ 5ppm)、60Al-40V母合金粉は平均粒径30 μ mである。焼結体の成分分析値(重量%)は、Al:

6.40%, V:4.21%, Fe:0.06%, O:0.12%, およびCI<0.005%であった。

成形はCIP成形と片押しの金型プレス成形により行った。CIP成形では内径20mm、高さ20mm、厚さ1mmのNBR(アクリロトリウム)のゴム型を用い、粉末装填後、ゴム型を薄肉のビニル袋に真空封入(約13.3Pa)し、成形圧力を480MPaとした。金型プレス成形では直径12mmの円柱状金型(超硬合金製)を用い、所定重量の粉末を金型を振動させながら投入した後、プレス成形を行った。この時、成形圧力は294, 480MPaの2条件とし、各成形圧力において成形体高さが等しくなるように粉末投入量はそれぞれ3.3, 3.5gとした。なお、金型潤滑は行っていない。

Photo.1 Appearance of a)Ti and b)60Al-40V powders used in the experiments.

真空炉により焼結を行った。初期真空度は 1.33×10^{-3} Paである。焼結温度は1473, 1523, 1573Kの3条件、焼結時間は3.6, 7.2, 14.4, 21.6ksの4条件に変化させた。昇温速度は1143Kまでは0.033K/s, 1143K以上では0.083K/sとした。なお、1143Kまでは焼結収縮が生じていない。試料の密度はアルキメデス法によって測定した。

Fig.1に各焼結温度における焼結時間と相対密度の関係を示した。金型プレスとCIPの相対密度を、成形圧力480MPaの場合について比較すると、約10%CIPの方が高

い。焼結体の相対密度は各焼結温度において、成形体の相対密度の大きいものほど大きくなっており、焼結後の密度は成形体密度に依存していることがわかる。また、全ての成形圧力において相対密度は焼結時間とともに増加している。この増加率は焼結温度が高いほど大きい。また、相対密度の増加率は恒温域よりも昇温域(1143K~焼結温度)のほうが大きく、さらに、その増加率は成形体密度の低いものほど大きくなっていく。Photo.2にはCIP成形体に対して1523Kで焼結を行った場合の各焼結時間における試験片内部の組織を

示した。焼結時間0ksでは試験片内の空隙は不定形状を示し、その数も多い。焼結時間が長くなるとこの空隙は球状化し、その数も少なくなってくる。しかし焼結時間21.6ksでは空隙の状態は焼結時間14.4ksの場合と大きな違いはない。

2.2 密度推定式(焼結収縮式)

以上の焼結実験結果を用いて密度推定式(焼結収縮式と等価)の導出を行う。従来から、焼結収縮に関する材料学的研究は多く行われており、応力負荷のない単一成分系の固相焼結においては、恒温域での収縮は以下の式で一般的に表される⁹⁾。

$$\Delta L/L_0 = K t^x \quad (1)$$

ここで、 L_0 :元の長さ、 ΔL :焼結による線収縮量、 t :焼結時間、 K, x :定数である。

(1)式における K, x の各定数は焼結の機構によって決定されている。そこで、この関係式を参考にして、以下のように昇温域と恒温域に分けて密度推定式の導出を行った。なお、密度推定式を焼結による相対密度上昇率の形で表示している。

$$\Delta D/D_0 = \Delta D_1/D_0 + \Delta D_2/D_0 \quad (2)$$

$$\Delta D_1/D_0 = f_n(t_1)$$

$$\Delta D_2/D_0 = f_n(t_2)$$

ここで、 ΔD :相対密度の変化量、 D_0 :元の相対密度(成形体)、 ΔD_1 :昇温域での相対密度の変化量、 ΔD_2 :恒温域での相対密度の変化量、 t_1 :昇温時間(s)、 t_2 :焼結均熱時間(s)である。

1143Kまでは焼結収縮が起っていないかったので、1143K以降の昇温域について、昇温速度が0.083K/sの条件の場合の収縮式を以下のようにして求めた。Fig.2に示したように昇温時間と相対密度の変化量の間には直線関係がある。また、成形圧力の低いもの、すなわち成形体密度の低いものほど相対密度の変化率が大きくなっている。Fig.2の直線の傾きおよび切片と成形焼結条件の間の関係を求めることによりつぎの実験式を得た。

$$\begin{aligned} \Delta D_1/D_0 = & (-1.13 \times 10^{-2} D_0 + 1.01 \times 10^{-2}) \cdot (t_1/60) \\ & + (-2.36 \times 10^{-2} D_0 + 2.08 \times 10^{-2}) \quad (3) \end{aligned}$$

恒温域については、(1)式の関係を予測して各成形圧力における相対密度の変化量と焼結時間の両対数プロットをとりFig.3に示した。金型プレスで成形圧力

Fig.1 Influence of sintering temperature and sintering time on relative density.

Photo.2 Microstructures of sintered specimens.

Fig.2 Relationships between heating time and relative density change.

294MPaの場合にもほぼ同様の直線関係が得られている。これらの直線の傾きおよび切片と焼結温度の関係を調べることにより次式を得た。

$$\Delta D_2/D_0 = (1.23 \times 10^{-6}T + 5.21 \times 10^{-4}) \cdot (t_2/60)^X$$

$$X = (2.43 \times 10^{-4}T + 2.42 \times 10^{-1}) \quad (4)$$

Fig.4には、全データについて、以上のようにして求めた密度推定式による計算値と実測値の関係を示した。相関はかなりよいと言える。

a) After CIP (480MPa)

b) After die pressing (480MPa)

Fig.3 Relationships between holding time and relative density change (Isothermal range).

Fig.4 Correlation between calculated values and experimental values concerning increasing rate of density.

3 角柱金型による焼結鍛造試験

角柱形状の焼結鍛造金型を製作し、鍛造試験を行い焼結体中の空隙の消滅状況や内部組織に対する各種鍛造条件の影響を調査した。

3.1 実験方法

鍛造試験で用いた金型の材質はJIS SKD61（熱間ダイス鋼）で、金型の内寸法はFig.5に示したように幅16mm、高さ20mm、長さ100mmである。金型内に埋め込まれたヒータにより673Kまでの加熱が可能である。加圧方法は上パンチによる片押しである。鍛造後の試験片の取り出しは油圧シリンダーにより行う。

焼結試験片は前章で得られた結果により、CIP成形圧480MPa、焼結温度1523K、焼結時間9ksの条件で作製した。焼結体の相対密度(D)は97%である。鍛造用の試験片（プリフォーム）はこの焼結体をFig.5中に示した3種類の寸法A,B,Cに機械加工したものを用いた。鍛造時のメタルフローの程度はAが最も小さく、Cが最も大きい。

これらの試験片を不活性雰囲気(Ar)中で1373Kに加熱し、所定の温度に達した後0.9ks保持し、その後、金型内に挿入して鍛造した。金型加熱温度は673K、鍛造荷重は490kN、鍛造速度は50, 200mm/sの2種類とした。鍛造後、試験片の密度測定、内部組織観察を行った。

3.2 実験結果および考察

加熱温度は1373Kであるが、加熱炉抽出後加圧するまでに約10s程度の時間を要した。この間に試験片の表面温度が低下し、熱電対を用いた実測によれば鍛造

Inner length of die L=100mm

Dimensions of specimen (mm)

	w	h
A	15.0	15.0
B	14.0	16.0
C	11.2	20.0

Length of specimen l=98.0mm

Fig.5 Dimensions of forging die and specimens

時には1273K近傍まで低下していた。

Photo.3に、鍛造後の内部組織におよぼす試験片形状および鍛造速度の影響を示した。密度の測定結果も同図中に示した。鍛造前の焼結体密度は4.296g/cm³である。すべての試験条件で鍛造後の密度は増加し、相対密度ほぼ100%となった。なお、真密度は4.42g/cm³である。同一形状の試験片では鍛造速度が遅いほうが組織の空隙量は減少している。これは、本実験では鍛造荷重を490kN（圧縮応力：約300MPa）一定にしているため、鍛造速度200mm/sでは空隙を消滅させるに十分な応力が発生していなかったものと解釈される。また、同一の鍛造速度ではメタルフローが多くなる形状のほうが空隙は少なくなった。今回の鍛造条件ではいずれの場合も数値上は真密度に達しているが、空隙が認められないのはC形状の場合だけである。また、内部組織は加工により非常に微細になっている様子がうかがえる。Photo.4に上パンチ近傍の内部組織写真を示したが焼結組織および空隙が残存しているのがわかる。金型底面もほぼ同様の状況である。これは鍛造時の試験片表面の温度降下の影響と考えられる。

以上の結果から、焼結体中の空隙を消滅させるには、

Sample Forging speed	A	B	C
50 mm/s	$\rho=4.430$	$\rho=4.429$	$\rho=4.429$
200 mm/s	$\rho=4.426$	$\rho=4.424$	$\rho=4.431$

100 μ m

Photo.3 Microstructure of specimens before and after forging (central part of the specimens).

Photo.4 Microstructure at the edge of the forged specimen.

鍛造荷重を高くすること、メタルフローが多くなる形状の素材を用いることが有効であることがわかる。

4 結言

素粉末混合法により製造したTi-6Al-4V焼結合金を鍛造する焼結鍛造法において、鍛造用素材の適正な製造条件を明らかにするために成形焼結条件を変化させて焼結挙動を調査した。また、角柱形状金型を用いて鍛造特性を調査した結果、以下の事項が明らかになった。(1)成形焼結挙動に関しては、同一成形圧力の場合、CIP成形体の密度の方が金型プレス成形体の密度より約10%高い。成形体の密度が高いほど焼結体の密度も高くなる。焼結による密度の増加率は恒温域よりも昇温域の方が大きい、などが明らかになった。また、実測値とよく一致する密度推定式(2)、(3)、(4)を得ることができた。

(2)鍛造特性に関しては、1373K加熱、441MPaの圧縮応力の条件で鍛造後の相対密度はほぼ100%となった。しかし、試験片の表面近傍に空隙が認められた。これは、表層部の温度低下によるものと考えられる。同一形状の試験片では鍛造速度が遅いほうが、空隙の減少には効果がある。また、同一の鍛造速度では鍛造により、メタルフローが多くなる形状の方が空隙は消滅しやすい。

文献

- 1) 新素材/新金属 最新製造・加工ハンドブック, 163(工業資料センター)など。
- 2) 萩原益夫, 河部義邦: 鉄と鋼, 75(1989), 17.
- 3) D.Eylon, F.H.Froes: ASM Handbook, Volume 2, 647.
- 4) S.Abkowitz, D.M.Rowell: Prog. Powder Metal, No.42(1986), 611.
- 5) 萩原益夫, 海江田義也, 河部義邦, 三浦伸: 鉄と鋼, 76(1990), 124.
- 6) 山崎達夫, 藤井秀樹: CAMP-ISIJ, 5(1992), 1804.
- 7) 木村尚: 塑性と加工, 34-386(1993), 232.
- 8) 大概真人, 河野通: 粉体および粉末冶金, 37(1990), 31.
- 9) 榛葉久吉, 三谷裕康: 粉末冶金学, コロナ社(1978), 71.