受賞記念講演

金属射出成形法によるチタンおよびチタン合金の製品化技術

河野 富夫^{☆1}, 洞田 亮^{☆2}, 近藤 鉄也^{☆3}

☆1 大同特殊鋼(株)技術開発研究所, 〒457 名古屋市南区大同町2-30. ☆2 大同特殊鋼(株)新分野事業部, 〒455 名古屋市港区竜宮町10. ☆3 大同特殊鋼(株)技術開発研究所, 〒455 名古屋市港区竜宮町10.

Development of Titanium and Titanium Alloy by Metal Injection Molding Process

Tomio Kono^{☆1}, Akira Horata^{☆2} and Tetsuya Kondo^{☆3}

☆1 Research & Development Lab., Daido Steel Co., Ltd., 2-30 Daido-cho Minami-ku, Nagoya 457. ☆2 New Business Div., Daido Steel Co., Ltd., 10 Ryugu-cho Minato-ku, Nagoya 455. ☆3 Research & Development Lab., Daido Steel Co., Ltd., 10 Ryugu-cho Minato-ku, Nagoya 455.

Received September 1, 1997

SYNOPSIS

The properties of typical pure Ti and Ti-6Al-4V alloys produced by Metal Injection Molding (MIM) process have been investigated in detail after optimization of the powder characteristic, debinding and sintering conditions for the process.

(1) Sintered pure Ti using the blended in equal amount of hydrided-dehydrided and gas-atomized powders has better tensile strength (640MPa) and elongation (21%), which properties are similar to the JIS 3 grade of wrought pure Ti.

(2) Sintered Ti-6Al-4V alloys produced by both mixed elemental and prealloyed powders have good tensile strength (970MPa) and elongation (12%), which are almost comparable to those of wrought Ti-6Al-4V alloys.

(3) Polishability of sintered pure Ti is generally poor. However, the specific heat treatment leads to fairly improved polishability because of the grain refining which is also favorable for the mechanical properties.

KEY WORDS

Titanium, Ti-6Al-4V alloy, sintered density, tensile properties, polishability

1 緒 言

金属射出成形法(MIM)は三次元の複雑形状部品が大量に製造できる技術¹⁾として、Fe系を中心にステンレス鋼、封着合金、軟磁性材料、高速度工具鋼、非鉄系材料等、適用される材質が拡大されつつある。

チタン(Ti)およびその合金は軽量でかつ耐食性に優れ、近年では人体親和性の点でも注目されている。しかし、Tiは加工性に難点があるために複雑形状に加工し難く、加工コストが非常に高いという問題がある。最終形状に近い製品の製造が容易なMIMをTi及びその合金に適用することは大幅な加工費の削減ができれば非常に有意義な手法になると考えられる。

TiのMIMに関する研究は、比較的新しく、1980年

代後半に金子らの報告²⁾がみられ、水素化粉末を利用した研究も報告^{3,6)}されている。また、Ti等の活性金属に適したバインダーに関する研究も報告^{3,4,7)}されているが、機械的特性を評価している報告^{2,3,5)}は少なく、全体的に十分な機械的特性が得られているとは言い難い。

そこで、筆者らはMIM法によるTiおよびその合金の開発に着手した。まず、原料粉末の性状や脱脂時の雰囲気調整、高純度焼結条件等について研究した。その結果、溶製材に匹敵した引張り特性を有する焼結体の製造方法の開発^{8,9)}に成功したので、以下に報告する。

2 純Tiについて

一般に、TiはH, O, N, Cの侵入型不純物元素により

特性が大きく変化することが知られており¹⁰⁾, 特にMIMの場合にはO, Cが多く残留する. このうち, Oの増加は, Tiが活性なため¹⁰⁾ 脱脂-焼結工程において加熱保持中に酸化が促進するため, また, Cはバインダーの分解生成物によるものである. 従来のFe系材料では, N, O及びCは焼結雰囲気真空や水素ガスにすることにより, または, 粉末中のC及びOによるCO反応により除去することが可能¹¹⁾である. 一方, Ti中のN, O及びCは, 最終製品まで残留し易く^{7,11)}, Ti系材料のMIMへの適用を困難にしている.

まず, 6種類のTi粉末について射出成形を行い, 不純物元素及び焼結密度の挙動を調査した. その結果, 各種Ti粉末の焼結密度及び焼結体O量は粉末粒径で整理できることがわかった.

Fig.1に平均粉末粒径と焼結密度および焼結体O量の関係を示す. 焼結密度は平均粒径の増加と共に減少する傾向にあり, 焼結体のO量は平均粒径が減少するほど増加する傾向にある. また, 粉末から焼結体へのO量の増加も確認され, 焼結体O量と同様な傾向であった. なお, 焼結体のC量については平均粒径に対する相関は認められず, 本実験では, 0.07~0.22mass%までの範囲内であった.

これらの結果から焼結密度の高い焼結体を得るには平均粒径の小さな粉末がよく, O量の低い焼結体を得るには平均粒径の大きな粉末がよいという背反現象のため, 粒度調整が重要となっている.

脱脂条件に関しては, 雰囲気の影響をまず調査したが, 573Kの大気中加熱脱脂では焼結体O量が1mass%以上に達したために, 不活性雰囲気での脱脂を検討した. N_2 ガス中の脱脂では, 焼結雰囲気真空にしても, 焼結体のN量は0.5mass%以上(粉末: 0.02mass%)に達した. 一方, Arガス中で脱脂した場合は, 焼結体のN量はほとんど変化がなかったことから, Arガス中での加熱脱脂を採用した.

最後に焼結工程での試験結果について述べる. Tiは活性金属のため焼結時にセッター材との反応が生じると考えられる. そこで Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , MgO , Y_2O_3 , CaO の6種類の酸化物粉末について, その上に脱脂体を置き, 1523 Kで焼結して反応性を調査した. 各酸化物粉末は市販の試薬を用いて行った. 前記の反応性は, 焼結体を切断し酸化物粉末との接触断面についてEPMAの線分析を行い判断した.

Fig.2に代表的なEPMA線分析結果を示す. Al_2O_3 粉ではAlがTi焼結体側にも検出され反応している. 一

Fig.1 Effect of mean particle size on the sintered density and oxygen content of sintered Ti.

方, Y_2O_3 粉では, YはTi焼結体側にはほとんど観察されない. Tiとの反応が観察された酸化物は Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 であり, 反応しにくい酸化物は MgO , Y_2O_3 , CaO であった. これらの反応現象は, 各酸化物粉末の粒度にも関連している可能性はあるが, 一般的には焼結時のセッターは焼結温度において酸化物の標準生成自由エネルギー $\Delta G^{10)}$ の低い材質を用いることが重要である.

前記試験結果を基に最も焼結密度が高くなった粉末(水素化-脱水素Ti微粉末)と最もO量の低くなった粉末(ガス噴霧Ti粉末)を混合したものを原料に, MIM焼結体を製造し, その特性について調査した.

粉末はTable 1のような化学成分と特性をもつガス噴霧法及び水素化-脱水素(HDH)法¹²⁾による45 μm 以下のTi粉末である. ガス噴霧法で製造された粉末は粒径は大きい, O量は低く, HDH法で製造された粉末は粒径は微細であるがO量は高い.

これらの粉末を混合した後, 加圧型ニーダーにてバインダーを加え混練した. バインダー組成はポリプロピレン-エチレン酢酸ビニル共重合体-パラフィンワックス-カルナウバワックス-フタル酸ジオクチル系¹³⁾を採用し, バインダー量は粉末の混合比により10~16mass%の範囲で調整した. 引張り試験片形状に射出成形した後, n-ヘキサン中で抽出脱脂, さらにAr気流中で713 Kまで加熱脱脂を行い, 焼結は真空中1523 Kで10.8ks保持し, 焼結体を製造した.

Fig.3³⁾に両粉末の混合比を変化させた焼結体の特性

Fig.2 EPMA line analysis of the cross section of interface between sintered Ti and oxides.

(a) Al_2O_3 , (b) Y_2O_3

を示す。HDH微粉末の混合量が多くなるほど引張り強さ、0.2%耐力は増加する。破断伸びは、HDH微粉末の混合量が50mass%まで20%以上ではほぼ一定になるが、それ以上の混合量になると急激に減少する。

通常、引張り強さは焼結密度に比例して増加することが知られている¹⁴⁾が、これらの焼結密度はHDH粉末の混合量が0~100mass%までの間に数%の変化しかなく、焼結体の基地自体の強度が寄与している可能性が考えられる。そこで、焼結体中の不純物元素(C, N, O, H)を分析したところ、Oの影響が大きいことがわかった。

Fig.3における焼結体中のO量はTable 1の粉末特性と比較すると数10%の増加が認められるが、これは脱脂-焼結時の雰囲気からの酸化によるものと推定される。

Fig.4⁸⁾に引張り強さ及び伸びと焼結体におけるO量の関係を示す。引張り強さにおける図中の実線はJaffeらのTi溶製材のデータ¹⁵⁾であるが、焼結体と比較するとその差は小さい。よってガス噴霧とHDH両粉末の混合比による引張り強さの変化は焼結体中のOによる固溶強化が主因で、焼結密度は副次的に強度特性に影響しているものと判断される。破断伸びにおける図中の実線は前記のTi溶製材のデータである。O量が0.3mass%付近までは焼結体の伸びは溶製材と同程度であるが、それ以上のO量では実線から外れ急激に低下する。これは局所的に気孔周辺の基地がOの富化により硬化し、引張り変形時の切り欠き効果により脆性破壊を誘発しやすい状態になっているものと推察される¹⁵⁾。前記MIM材の伸びの特異な挙動は、残留気孔の存在に起因するもので、高O域では焼結密度の増加以上に切り欠き効果が大きく、脆性破壊しやすくなったためと推定される。

HDH粉末の混合量が50mass%まで、すなわち、焼結体O量が0.3mass%以下では良好な引張り特性を有し、溶製材の純TiのJIS3種相当の機械的性質が得られる。

Table 1 Chemical compositions and characteristics of pure Ti powders.

	mass%	C	Fe	Cl	H	N	O	Mean particle size	Tap density (Mg/cm ³)
Gas atomized powder		0.02	0.04	0.001	0.008	0.018	0.16	22.9 μm	2.93
HDH fine powder		0.02	0.04	<0.002	0.02	0.018	0.23	16.7 μm	2.03

Fig.3 Effect of mixed HDH fine powder content on the tensile and other properties of sintered Ti.

Fig.4 Relationship between tensile strength, elongation and oxygen content of sintered Ti.

3 Ti合金 (Ti-6Al-4V合金) について

Ti合金のMIMに関する報告は、金属間化合物であるTiAlに関する報告¹⁶⁻¹⁸⁾やTi-Fe系に関する報告¹⁹⁻²²⁾が多く、他の合金についての報告^{23,24)}は少ない。特に一般的なTi合金であるTi-6Al-4V合金に関する機械的特性はほとんどみられない。

そこで、Ti合金ではTi-6Al-4V合金に絞り、素粉末混合法と合金粉末法でMIM焼結体を製造し、双方の特性を比較する試験を行った。素粉末混合法での粉末にはガス噴霧粉末、HDH粉末及びAl-V粉末(全て45 μ m以下)を用い、合金粉末法ではガス噴霧合金粉末(45 μ m以下)をそのまま使用した。Table 2にTi-6Al-4V

合金に用いた粉末の化学組成および粉末特性を示す。素粉末混合法でのガス噴霧Ti粉末とHDH法Ti微粉末の混合比は、純TiのMIM材での結果(O量)を考慮し、HDH微粉末混合量を0~27%massまで変化させた。さらに、60%Al-40%V粉を10mass%添加した。その後の工程は純Tiの場合と同様であるが、素粉末混合法のバインダー量は粉末の混合比により10~11.8mass%の範囲で調整し、合金粉末法では10mass%とした。

Fig.5²⁵⁾にTi-6Al-4V合金における素粉末混合法及び合金粉末法の焼結体特性を示す。素粉末混合法ではHDH微粉末の混合量が多くなるほど引張り強さ、0.2%耐力は増加し、純Tiの場合と同様な傾向を示す。合金

Table 2 Chemical compositions and characteristics of the powders.

		mass%	C	Fe	Al	V	Cl	H	N	O	Mean particle size	Tap density (Mg/cm ³)
Mixed elemental powder	Gas atomized powder		0.02	0.04	-	-	0.001	0.008	0.018	0.16	25.6 μ m	3.00
	HDH fine powder		0.02	0.04	-	-	<0.002	0.02	0.018	0.23	15.8 μ m	2.01
	Al-V powder		0.02	0.04	59.0	39.5	-	-	0.014	0.43	18.8 μ m	1.73
Pre-alloyed Ti-6Al-4V powder			0.02	0.04	6.26	4.14	-	0.007	0.005	0.22	30.1 μ m	2.68

Fig.5 Tensile and other properties of sintered Ti-6Al-4V alloys.

粉末法の焼結体は素粉末混合法の焼結体とほぼ同等な引張り強さ、0.2%耐力を示す。素粉末混合法では伸びがほぼ一定で10%以上を示す。

Photo.1⁹⁾に素粉末混合法及び合金粉末法により製造された焼結体のミクロ組織を示す。これらのミクロ組織をみると素粉末混合法は合金粉末法と同様な金属および気孔組織を呈しており、十分に拡散、合金化が進

行していることを確認している。素粉末混合法と合金粉末法との機械的特性には、若干の差異が認められるが、焼結密度及びO量に密接に関連していると推定される。

Ti-6Al-4V合金の溶製材は焼鈍状態で引張り強さ990MPa、伸び14%²⁶⁾であり、これらの焼結体は溶製材に匹敵する引張り特性を有していることがわかる。

現状では、Ti合金の合金微粉末は入手し難いため、同程度の特性が得られ、また、粉末の入手も比較的容易な素粉末混合法がMIMに適用し易いと考えられる。

4 製品化過程の問題点

純Tiおよびその合金は、焼結体のO量を制御することにより、溶製材に匹敵する機械的特性が得られることがわかったが、O量その他、様々な要素が製品に影響を与える。例えば、純Tiの焼結を行った場合、表面および内部に熔融した部分が現れることがある。Photo.2に純Ti焼結体表面にあった熔融部分の外観を示す。

純Ti焼結体の一部が熔融し、形状が崩れてしまうという現象が生じている。熔融部分の分析を行うとFeが

Photo.2 Typical appearance of molten local area of sintered Ti.

Photo.1 Microstructures of sintered Ti-6Al-4V alloys.

Photo.3 SEM and characteristic X-ray images of the cross section of colored surface for sintered Ti.

多く検出される。Ti-Fe系の状態図¹⁰⁾では1358K付近に共晶点があり、Ti中にFeが混入していると焼結温度(1523K)で容易に液相が発生し、部分的に熔融するものと推定される。Feは混合、混練、成形等の工程中に混入したものと考えられ、材料管理が非常に重要である。

他の問題は、焼結時の着色である。焼結後の純Tiの表面に着色がみられることがある。この焼結体表層の着色部は非常に硬く、変質層が生成している可能性がある。Photo.3にEDXによるTi焼結体着色部の分析結果を示す。この表層の着色部にはTiとCが検出されて

おり、高硬度であることからTi炭化物と推定される。

この表層着色部は美観を損なうだけでなく、切削加工や研磨にも影響がでくるため非常に重大な問題である。Tiは活性金属であることから、バインダーの分解ガス等と反応しやすい。そのため、バインダーおよび脱脂方法等の検討が必要である。

5 MIM製品の現状と今後の課題

MIMによるTiの部品は時計、医療、航空、歯科、装身具等の分野で適用されつつある。Photo.4にこの手

Photo.4 Examples of Ti products produced by MIM process.

法で製造された製品例を示す。TiのMIM材はFe系同様に複雑形状部品の製造が可能である。時計や装身具等の外観を重視する部品では、最近、鏡面性が問われてきている。Tiは溶製材においても鏡面状態は必ずしも良くないと言われているが、MIM材でも通常の研磨で優美な鏡面が得られ難いというのが現状である。

MIM材では焼結工程を経て製品となるが、この工程で結晶粒の成長が起こる。Photo.5²⁷⁾に各結晶粒の粒内の硬さを測定した結果を示す。測定結果からマイクロビッカース硬さで100以上の差が生じていることがわかる。黒色系の圧痕部分は硬さが低く、白色系の圧痕部分は硬さが高い。これらの結晶粒ごとの硬さの相違は、結晶方位の違いによるものと推定される。

このため、研磨時に結晶粒の硬さにより削られる度合いが異なり、段差が表面に現れて鏡面状態を悪くしている。溶製材でも結晶粒ごとの硬さの相違は若干あることを確認している。

Photo.6²⁷⁾に純Ti焼結体とそれを加熱—急冷した時のミクロ組織を示す。この処理により針状ではあるが結晶粒の微細化を図ることも可能である。両者の研磨面を比較すると、熱処理材は鏡面状態が改善されており、表面の美観を改良する手法の一つである。

その他には気孔の大きさの問題がある。SUS316L組成のMIM材と比較すると2倍以上大きな気孔が観察される。これは粉末粒径から由来するものであるが、現状では粉末を微細化することは、焼結体のO量の増加を招き、延性の低下及び硬さの増加が生じるため良好な手段とは言い難く、検討を要する。

6 ま と め

Ti及びその合金に金属射出成形法(MIM)を適用し、

Photo.5 Microvickers hardness(0.49N) of crystal grain.

原料粉末の性状や脱脂時の雰囲気調整、焼結条件等の各工程開発ならびに機械的性質の評価を行い、製品化過程の問題点についても触れた。

まず、原料粉末においては、焼結体の密度とO量の関係から粒度調整が重要な要素となる。また、脱脂雰囲気では不純物元素の低減からArガス脱脂が適当であることがわかった。さらに、焼結時のセッターにおいては、反応性を考慮して酸化物の標準生成自由エネルギーΔGの低い材質を用いることが重要となる。

結果として、溶製材に匹敵する機械的性質をもつ純TiおよびTi-6Al-4V合金のMIM製品が得られ、加工の多い精密小型部品には威力を発揮できると思われる。さらに、熱処理等の手法により鏡面性も改善されつつある。今後、金属射出成形法によるTi部品の医療、歯科、航空、装身具等の広い分野への適用が期待される。

謝 辞

最後に、本研究の遂行に当たり、ご鞭撻を賜った大同特殊鋼(株)技術開発研究所長 水野正志博士ならびにご尽力頂いた大同工業大学 草加勝司教授、さらに、ご助力下さった関係各位に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) R.M.German: Powder Injection Molding, MPIF, Princeton, NJ (1990) .
- 2) 金子泰成, 飴山恵, 斎藤勝義, 岩崎弘通, 時実正治: 粉体および粉末冶金, 35 (1988) 646.
- 3) 飴山恵, 金子泰成, 岩崎弘通, 時実正治: 材料, 39 (1990) 120.
- 4) 飴山恵, 金子泰成: 金属, 5 (1989) 59.
- 5) 京極秀樹, 戸田拓夫, 篠原和充: 粉体および粉末冶金, 40 (1993) 439.

Photo.6 Microstructures of sintered Ti and heat treated Ti.

- 6) A.Smolders and R.Gilissen : Proceedings of Powder Metallurgy World Congress 1994, Paris, vol. II (1994) 1145.
- 7) Th.Hartwig, G.Veltl and H.D.Kunze : Proceedings of Powder Metallurgy World Congress 1994, Paris, vol. II (1994) 1185.
- 8) 草加勝司, 河野富夫, 洞田亮, 近藤鉄也: 粉体および粉末冶金, 42 (1995) 383.
- 9) Katsushi Kusaka, Tomio Kono, Akira Horata and Tetsuya Kondo : Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials-1996, MPIF, Princeton, NJ, vol.5 (1996) 19-127.
- 10) 例えば, 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善.
- 11) 上山明彦, 野路芳春, 荒木克彦: 福井県工業技術センター研究報告書, No.9 (1993) 69.
- 12) V.S.Ustino, A.N.Petrunko, Yu.G.Olesov, R.K.Ognev : Titanium & Titanium Alloys, 3 (1989) 2315.
- 13) 草加勝司, 河野富夫, 浅野光章: 粉体および粉末冶金, 43 (1996) 113.
- 14) A.Squire : Trans.AIME 71 (1947) 495.
- 15) 真島一彦, 磯野貴宏, 庄司啓一朗: 粉体および粉末冶金, 33 (1986) 28.
- 16) 加藤清隆, 野崎佳彦, 松本章宏: 粉体および粉末冶金, 39 (1992) 875.
- 17) 長船康裕, 内田孝広, 中村義勝, 田中雄一: 粉体および粉末冶金, 41 (1994) 506.
- 18) 加藤清隆, 松本章宏, 野崎佳彦, 家城 悌: 粉体および粉末冶金, 42 (1995) 1068
- 19) 京極秀樹, 鈴木 寛, 清水達磨, 津田正夫, 岡本作治, 東間和典: 広島県東部工業技術センター研究報告, No.6 (1993) 12.
- 20) 京極秀樹, 小松眞一郎, 篠原和充, 地主弘幸, 戸田拓夫: 粉体および粉末冶金, 41 (1994) 1075.
- 21) H.Kyogoku, K.Shinohara, H.Jinushi and S.Komatsu : Proceedings of Powder Metallurgy World Congress 1994, Paris, vol. II (1994) 1177.
- 22) 京極秀樹, 小松眞一郎, 土取 功, 戸田拓夫: 粉体および粉末冶金, 42 (1995) 1052.
- 23) 金子泰成, 鮎山 恵, 坂口茂也: 粉体および粉末冶金, 37 (1990) 605.
- 24) 武川淳二郎: 粉体および粉末冶金, 41 (1994) 244.
- 25) 草加勝司, 河野富夫, 洞田亮, 近藤鉄也: 粉体粉末冶金協会講演概要集平成七年度秋期大会 (1995) 139.
- 26) 日本金属学会: 講座現代の金属学 材料編 5 非鉄材料, 丸善.
- 27) 草加勝司, 河野富夫, 洞田亮, 近藤鉄也: チタン, 44 (1996) 229.