射出成形法による Ti 焼結体の強度特性

家城 悌^{☆1}, 加藤 清隆^{☆2}, 松本 章宏^{☆2}, 増井 孝実^{☆1}, 安藤 国輔^{☆2}

☆1 三重県工業技術センター, 〒514 津市高茶屋小森町字大塚3485. ☆2 名古屋工業技術研究所,
〒462 名古屋市中区平手町1-1.

Tensile Properties of Sintered Ti Compacts by Metal Injection Molding Process

Tei Ieki^{☆1}, Kiyotaka Katoh^{☆2}, Akihiro Matsumoto^{☆2}
Takami Masui^{☆1} and Kunisuke Andoh^{☆2}

☆1 The Mie Industrial Research Institute, 3485 Takachaya-komori-cho, Tsu 514. ☆2 National Industrial Research
Institute of Nagoya, 1-1 Hirate-cho Kita-ku Nagoya 462.

Received January 6, 1997

SYNOPSIS

Tensile properties of sintered Ti compacts prepared by metal injection molding process were investigated. Powder materials used for this study were pure Ti powders, whose average particle sizes were 13 μ m and 23 μ m. After debinding, the green compacts were sintered at various temperatures for 7.2ks in vacuum (10^{-3} Pa order). Then the green compacts were placed in a case with Al_2O_3 powders or BN powders to compare the oxygen contents in the sintered Ti.

13 μ m powders enabled to sinter at lower temperature than 23 μ m powders, so the Ti compact sintered at 1298K had 0.2% offset yield stress of 485 MPa, modulus of elasticity of 101 GPa and tensile elongation of 18%. The tensile elongation was influenced by the oxygen content in sintered Ti. The oxygen content increased with sintering temperature when the green compacts were sintered in a case with Al_2O_3 powders. But, when BN powders were used instead of the Al_2O_3 powders, the oxygen content changed hardly by sintering temperature. Consequently the tensile elongation was improved drastically.

KEY WORDS

Ti, metal injection molding, powder particle size, tensile property, oxygen

1 緒 言

Ti系材料は、軽量、高強度、高耐食性など優れた特性を示し、宇宙・航空機器材料、輸送機器材料、化学プラント用材料をはじめ建築材料、レジャー・スポーツ用品、生体・医療材料などに利用されている¹⁾。しかし、機械加工性が悪く溶製法における偏析などのため、ニアネット成形が可能な金属射出成形 (MIM) 法の適用が期待されている。ところが、活性なTi系材料の粉末冶金法における焼結過程での不純物の混入や焼結体密度の向上など、解決すべき問題も多く残されている。Ti材に対する侵入型不純物である酸素、窒素、炭素は強度特性に与える影響が大きく^{2,4)}、特に酸素は有機系バインダーや炉内の汚染などにより焼結時に混入する

ことも考えられる。このような現状ではあるが、Ti焼結体の強度特性あるいは酸素による影響について調べた報告は少ない^{5,6)}。

本研究では純Ti粉末を原料として、射出成形法によりTi焼結体を作製し、焼結温度や原料粉末粒径が引張強度特性に及ぼす影響について調べた。さらに、焼結体中の酸素含有量について検討を加えた。

2 実験方法

原料粉末は、ガスアトマイズ法により製造された高純度Ti粉末 (住友シチックス製, TILOP-45, 45 μ m以下, 平均粒径23 μ m) である。また、原料粉末の微細化による影響を調べるため、この粉末を32 μ m以下にふ

Photo.1 SEM images of Ti powders; average particles size of (a) 13μm, (b) 23μm.

Table 1 Chemical composition of powder.

(mass%)					
Fe	O	C	N	H	Ti
0.059	0.13	0.01	0.02	0.009	Bal.

るい分けした微細粉末（平均粒径 13μm）も使用した。用いた 2 種類の粉末の形状を Photo.1 に、また平均粒径 23μm 粉末の化学組成（メーカー表示値）を Table 1 に示す。平均粒径 23μm 粉末の酸素含有量は 0.13mass% であるのに対して、13μm 粉末では 0.15 mass% であった。これらの粉末にワックスと熱可塑性樹脂からなる射出成形用有機バインダー 33vol% を添加し、充分混練した。この射出成形用コンパウンドから板状引張試験片（110mm × 7.5mm × 4mm）に射出成形した。

射出成形体の脱脂方法には加熱分解法を採用し、減圧下（ 10^{-3} Pa オアガ）で Ar ガスを流しながら 653K まで昇温した。昇温速度はバインダーの分解温度域で 1.39×10^{-3} K/sec とし、有機バインダーの 90% 以上を除去した。焼結は 10^{-3} Pa オアガの高真空中において所定の温度（最高 1523K）で 7.2ks 保持した後、真空を保ったまま自然冷却した。焼結時の昇温速度は 5.56×10^{-2} K/s である。

このようにして得られた焼結体について、アルキメデス法による密度測定、室温での引張試験（MTS 社

製, 810.22), 酸素量の分析を行った。引張試験はひずみ速度 6.7×10^{-4} /s のひずみ制御により行い、標点間距離 25mm の軸伸び計を試験片に装着して破断までの伸びと応力を計測した。さらに、X線回折（PHILIPS 社製, PW3050）、SEM による破面観察及び金属顕微鏡観察を実施し、焼結体の特性を評価した。また、脱脂及び焼結の敷粉には Al_2O_3 粉末と非酸化物系の BN（窒化ほう素）粉末を用い、Ti 焼結体の酸素含有量の変化及び引張強度特性に与える酸素の影響について調べた。

3 実験結果及び考察

3.1 Ti 焼結体の脆化

Photo.2 に平均粒径 23μm 粉末焼結体の引張試験後の破面を示す。敷粉には Al_2O_3 を用い、焼結温度は 1323K (a) と 1523K (b) である。焼結温度が低い 1323K ではディンプル状の延性的な模様が破断面全面に観られたが、焼結温度の上昇と共に (b) に観られるようなリバーパターン状のへき開模様が支配的になっていった。また、破断面のマクロ観察によると、このへき開模様を呈する領域の拡大は破断面外周から内部へ向かう傾向がみられた。焼結温度の上昇に伴う焼結体の X 線回折結果を Fig.1 に示す。測定は研磨した表面に対して実施した。照射面積の違いによる強度の差はあるものの、原料粉末をはじめ焼結温度に関係なく α -Ti 相のみが

Photo.2 Fracture surface of Ti sintered at (a) 1323K, (b) 1523K.

Fig.1 X-ray diffraction patterns of (a) Ti powders, (b) Ti sintered at 1323K and (c) Ti sintered at 1523K.

検出された。しかし、焼結温度の高い焼結体ほど回折角 2θ は高角度側にシフトし、ブロードニング化している。これはひずみが蓄積されていることを示しており、不純物がTi焼結体中に固溶しその固溶量が焼結温度の上昇と共に増えていると考えられる⁷⁾。ここで、この固溶体の不純物元素について調べると、窒素含有量は焼結温度 1273K の焼結体で 0.004mass%, 1523K で 0.012mass% と Table 1 で示した原料粉末における含有量 0.02mass% より小さいことが確認された。また、焼結炉にカーボン発熱体を使用しているにもかかわらず、炭素含有量は焼結温度によらず 0.04~0.06mass% と一定の値を示した。ところが、酸素含有量は、焼結温度の低い 1323K 焼結体では 0.27mass% であったが、高温側の 1523K 焼結体で 0.94mass% と大きく増加していた。これらのことから、Ti 焼結体は 10^{-3} Pa オーダーの高真空中においても焼結体外部からの酸素の侵入を受け、そのため脆化されることがわかる。

3.2 原料粉末の微細化

脆化の影響が比較的少ない 1373K 以下の温度で焼結し、原料粉末粒径の違いによる強度特性について調べた。

Fig.2 に焼結体の相対密度 (100% は 4.51g/cm^3) を示す。焼結温度が高くなるほど焼結体の密度は向上するが、粉末粒径の違いによりその挙動は異なる。粒径の小さい $13\mu\text{m}$ 粉末 (○印) は $23\mu\text{m}$ 粉末 (□印) 焼結体に比べて同一焼結温度における密度が大きく、1273K の低い温度でも 94% 近い相対密度を示している。焼結温度が高くなると $23\mu\text{m}$ 粉末との密度差が縮まる傾向もみられるが、原料粉末の微細化は低温での焼結性の向上をもたらしている。また、 Al_2O_3 (○印) と BN (●印) の数粉の違いによる焼結密度への影響はほとんどみられない。

Fig.2 Relation between relative density and sintering temperature of sintered Ti compacts.

焼結温度に対する 0.2% 耐力 ($\sigma_{0.2}$) と破断伸び (ϵ) の関係を Fig.3, Fig.4 にそれぞれ示す。0.2% 耐力は両粉末焼結体共に焼結温度の上昇により増大するが、 $23\mu\text{m}$ 粉末焼結体に比べて $13\mu\text{m}$ 粉末焼結体の方が大き

Fig.3 Relation between 0.2% offset yield stress and sintering temperature of sintered Ti compacts.

Fig.4 Relation between elongation and sintering temperature of sintered Ti compacts.

Fig.5 Relation between grain size and sintering temperature of sintered Ti compacts.

な強度を示している。これは焼結温度の上昇による緻密化のほかに、後述する原料粉末粒径による酸素含有量の違いがあるためと思われる。破断伸びについては、低温側では焼結温度の上昇に伴う密度の向上のため増加するが、23μm 粉末焼結体は1323Kを超えるあたりから減少し、13μm 粉末焼結体では1300Kから急減している。また、BNとAl₂O₃による数粉の違いは焼結体の破断伸びに大きく影響している。

ところで、粉末を焼結すると表面積の減少、粒界の増加、結晶粒成長、粒界の減少というプロセスで緻密化が進行する。結晶粒成長がどのように変化するかを確認するため、焼結体の結晶粒径を調べた。Fig.5はその結果であるが、縦軸上には原料粉末のそれぞれの粒径を併せて示した。結晶粒径は気孔を考慮した平均粒径として求めたもので、金属顕微鏡を用いて試験片断面を観察し結晶粒の形状を円と仮定して算出した。粒成長は1298K以上の焼結温度で生じるが、原料粉末粒径が小さいとより低い温度から成長している。図から13μm 粉末では焼結温度1298K、相対密度94%程度で粒成長が開始していることがわかる。

本研究においては、平均粒径13μmの原料粉末を比較的低温の1298Kで焼結した純Ti焼結体で良好な強度特性が得られた。Table 2は溶製Ti棒JIS3種(JIS H4650)との比較であるが、このTi焼結体はJIS3種と同程度の強度特性を示している。

Table 2 Oxygen content and tensile properties of Ti materials.

	O mass%	σ_b MPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	ϵ %
JIS 3 grade	≤ 0.3	480-620	≥ 345	≥ 18
Present data	0.26	607	485	18

present data: sintered at 1298K with 13μm powders.

Fig.6 Relation between oxygen content and sintering temperature of sintered Ti compacts.

3.3 酸素の影響

焼結温度に対する焼結体の酸素含有量の変化をFig.6に示す。図の縦軸上にはそれぞれの原料粉末の酸素量を示した。酸素含有量は1298Kまでの焼結温度では原料粉末の粒径に関係なく一定であるが、1323K以上になると温度と共に増加し1523Kの23μm 粉末焼結体では1%近くになった。この増加の割合は原料粉末粒径の小さい13μm 粉末焼結体の方が大きい。酸素含有量増加開始温度は、Fig.4の破断伸びと焼結温度の関係で示した13μm 粉末焼結体の1300K及び23μm 粉末焼結体の1323Kにおける破断伸びの減少開始温度とよく一致している。また、Al₂O₃数粉を用いると焼結温度の上昇と共に焼結体の酸素含有量も増大するのに対して、BN数粉を用いると酸素含有量は増加せず、酸素量は原料粉末及び焼結温度に関係なくほぼ一定の0.3mass%程度になる傾向がみられる。これはAl₂O₃がTiに何らかの作用をするため焼結体に酸素が侵入するのに対し、BNはゲッターとして作用するのではなくTi表面で酸素にかかわる反応を生じないため酸素量が増加しないと思われる。そのため、BNを数粉に用いるとAl₂O₃使用と比べて酸素含有量は減少する。実際、焼結後におけるTi焼結体表面でのAl₂O₃数粉の付着状態をみると、焼結温度が低いと付着したAl₂O₃は簡単に除去できるが、温度が高くなると表面はざらついて除去は低温時のように簡単ではなくなり、反応の可能性が推測される。これらのことから、Tiのような活性な金属の真空焼結時における酸素のピックアップは、数粉のように被処理物に直接接触しているものが大きな要因になることがわかる。

Fig.7は破断伸びを酸素含有量に対して整理したものである。焼結体の酸素含有量は破断伸びに大きな影響を与え、酸素含有量のわずかな増加と共に破断伸びは

Fig.7 Relation between elongation and oxygen content of sintered Ti compacts.

著しく減少し、0.4mass%を超えるとほとんど延性がなくなる。また、焼結温度が1523Kの23μm粉末焼結体の酸素含有量と破断伸びは、それぞれ Al_2O_3 敷粉で0.94mass%と0.4%, BN敷粉で0.33%と8.0%であり、酸素量の低下が破断伸びを大きく改善している。

一方、BN敷粉を用いるとTi焼結体の酸素含有量の増加を抑えられることがわかった。従って、Fig.3の Al_2O_3 敷粉と比較したBN敷粉による13μm粉末焼結体の0.2%耐力の低下は酸素が原因であり、引張強さ(σ_b)及びかたさ(HV(10))について調べた結果でも同様に酸素量の減少はこれらの強度を低下させることを確認した。しかし、物質の結合力に関連し、主として原子間力がその強さを支配するヤング率(E)はFig.8に示すように焼結密度に比例して変化した。この図からTi焼結体のヤング率は、破断伸びや0.2%耐力に対する特性とは異なり、酸素含有量、原料粉末の粒径、焼結温度に関係なく焼結密度のみに影響を受けることがわかる。

Fig.8 Relation between modulus of elasticity and relative density.

4 結 言

同一粉末をふるい分けすることにより準備した、粒径の異なる2種類の純Ti粉末(平均粒径13μm, 23μm)を原料として、射出成形法により得られた成形体を脱脂した後、種々の温度(最高1523K)で真空焼結してTi焼結体を作製した。敷粉に Al_2O_3 , BNの2種類を用い、得られた焼結体について原料粉末粒径、焼結体の酸素含有量、焼結温度が強度特性に及ぼす影響について調べた結果、以下のことがわかった。

- (1) 原料粉末粒径を小さくすることにより緻密化が促進され、より低温での焼結ができる。また、1298Kで焼結した13μm粉末焼結体の強度特性は、607MPaの引張強さ、485MPaの0.2%耐力、101GPaのヤング率及び18%の破断伸びを示し、これらの値は溶製Ti棒のJIS3種と同等である。
- (2) Ti焼結体の酸素含有量は焼結温度の上昇と共に増加する。酸素の増加は引張強さや0.2%耐力を増大させるが、破断伸びは著しく減少する。また、ヤング率は酸素量に影響されず、焼結密度に比例して増加する。
- (3) 真空焼結時における酸素のピックアップは、敷粉のように被処理物に直接接しているものが大きな要因になる。

謝 辞

本研究のうち、酸素及び窒素分析(LECO社製)については富山県工業技術センター土肥義治主任研究員、炭素分析(LECO社製)については三重県金属試験場の樋尾勝也研究員にご協力をいただいた。ここに謝意を表します。

文 献

- (1) (財) 中部科学技術センター:「チタン合金の粉末プロセス技術」調査報告書, (1996)。
- (2) W.L.Finlay, J.A.Snyder: Trans. AIME, 188 (1950) 277.
- (3) R.I.Jaffee, H.R.Ogden and D.J.Maykuth: Trans. AIME, 188 (1950) 1261.
- (4) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1993) 190.
- (5) 草加勝司, 河野富夫, 近藤鉄也, 洞田亮: 粉体および粉末冶金, 42 (1995) 383.
- (6) 真島一彦, 磯野貴宏, 庄司啓一郎: 粉体および粉末冶金, 33 (1986) 28.
- (7) B.D.Cullity: X線回折要論, アグネ, (1978)。