研 究

MIM プロセス条件が Ti-6Al-4V 合金焼結体の組織と機械的性質に及ぼす影響

前川 恵一^{★1}, 滝田 光晴^{★2}, 野村 宏之^{★2}^{★1}名古屋大学大学院(現 J 鋼栗本鐵工所), ^{★2}名古屋大学工学研究科材料プロセス工学専攻, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町.

Effect of MIM Process Conditions on Microstructures and Mechanical Properties of Ti-6Al-4V Compacts

Keiichi Maekawa^{★1}, Mituharu Takita^{★2} and Hiroyuki Nomura^{★2}^{★1}Graduate student, Nagoya University (present, Kurimoto, Ltd.).^{★2}Dept. Materials Processing Eng. School of Eng., Graduate Course, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku, Nagoya 464-8603.

Received March 31, 1999

SYNOPSIS

Metal injection molding process has been applied for Ti-6Al-4V alloy and the effects of process conditions have been studied on microstructure formation and mechanical properties of the compacts. Sintering at 1223K results in relative density higher than 96%. Oxygen content increases with sintering time, which gives an undesirable effect on elongation of the sample. Tensile strength about 950 MPa has been obtained, which is at the same level with that of cast alloy. The equi-axis α structure increases with time of sintering. The coarse α structure has been shown to give local sites for crack initiation.

KEY WORDS

metal injection molding, Ti-6Al-4V alloy, sintered compact, microstructure, mechanical property

1 諸 言

チタンは軽くて強い, 耐食性の優れた金属である。そのためチタン合金は高比強度合金として理想的な特性を備えている。また近年では人体親和性が良好である点にも注目されている。したがってチタン系材料の用途も, 宇宙・航空機器分野などの先端産業や, 医療機器方面に広がりつつあり, また今後生体用材料としても適用拡大が見込まれている。

一方チタン合金は加工性に難点があり, 複雑形状への加工が容易ではなく, 加工コストが非常に高いという問題がある。後加工がなく, ニアネットシェイプでチタン合金を加工するプロセスの確立がチタン系材料の適用拡大を図る上で不可欠である。本研究では, 近年, 小型で複雑形状部品のネットシェイプ成形に活用されている金属粉末射出成形法(以後 MIM と記す)を用い, チタン合金の成形を行い, 成形プロセスと焼結後の材料組織について調査, 検討を行う。材料としては Ti-6Al-4V 合金を用いるが, 本合金はいわゆる $\alpha+\beta$ 型合金であり, チタン合金の中でも機械的特性, 高温および低温特性を考慮して総合的性能に優れた万能型合金である。Ti-6Al-4V 合金については, 使用実績が集中し, また多くのデータが蓄積されているものの, MIM による成形を論じた報告は少なく¹⁾,

また焼結時間による成形特性の変化についてはまったく報告がない。本研究では焼結体の緻密化と組織および強度を中心に Ti-6Al-4V 合金の MIM 法適用結果を述べる。

2 実験方法

原料粉末には純 Ti 粉末(粒径 $45\mu\text{m}$ 以下)と 60Al-40V 粉末(粒径サイズ $25\mu\text{m}$ 以下)を混合したものを用いた。純 Ti 粉末はガスアトマイズ法により, また 60Al-40V 粉末は粉碎法により作製されており, それらの形状は, Ti 粉末がほぼ球状であるのに対して 60Al-40V 粉末はとがった不規則形状である。Table 1 に粉末の化学組成を示した。これらの粉末と有機バインダを配合して混練を行い, 射出成形用のペレットを作製した。Table 2 にペレットの成分配合率を示す。Ti 粉末と 60Al-40V 粉末の混合比は 78.7:8.8 とし, またペレット中の粉末とバインダーの体積比は, 金型へのスラリーの充てん性を考慮し, 59:41 とした。

グリーン体の成形には 50t 射出成形機を用いて行い, 引張試験用サンプルを作製した。サイズは $52\times 15\times 2\text{mm}$ (中央平行部の幅 3mm) である。グリーン体成形後, 1,1,2,2,テトラクロロエチレン溶媒中に試料を 343K, 18ks 浸漬することにより脱

脂した。脱脂率は約98%と高い値が得られた。次に1223Kの一定温度のもとで種々時間を変えて真空焼結を行った。今回焼結は通常のTi系合金のMIM焼結温度²⁾に比べ、200~300K低い温度で行った。本研究では、Alが α 安定化元素であるため β トランザスが約1271Kと高くなっており、組織形成の観点からこれより約50K低い1223Kを焼結温度とした。このことは成形体による酸素のピックアップを抑制する方針にも沿う。焼結時間は18ks~259ksの間で種々変えた。なお焼結時にはジルコニアセッターを用い、焼結体の変形や反りを防いだ。

各時間焼結を行った試料については、残留CおよびOの分析を行った。ついで試料中の空孔量、空孔サイズ、試料密度を測定し、光学顕微鏡によりミクロ組織観察を行った。また焼結試料の機械的特性を調査した。

3 実験結果および考察

3.1 成形体寸法と組成の変化

グリーン体から焼結体への寸法変化を測定した結果、線収

Table1 Chemical composition of powders.

Titanium						
Component	C	O	H	N	Fe	Ti
mass%	0.009	0.13	0.008	0.017	0.051	Bal.

60Al-40V						
Component	C	O	N	Fe	Al	V
mass%	0.008	0.43	0.014	0.1	59.0	39.5

Table2 Pellet composition.

		mass%	Vol%
Ti		78.7	59%
60Al-40V		8.8	
Binder	Atactic polypropylene	2.5	41%
	Carnauba wax	1.2	
	Paraffin wax	8.6	
	Stearic acid	0.1	

縮率は約16%であり、体積収縮率は41%であった。これはペレット中のバインダ配合率と一致し、焼結体外観は反りや変形はなく良好であった。

本研究では純Ti粉末と60Al-40V合金粉末を混合して成形を行っている。Tiは活性なため、脱脂-焼結工程で酸化が促進されたり、バインダー分解生成物により影響を受け、結果としてTi中にO, Cが多く残留する^{2,3)}。このようなTiへの侵入型不純物元素により成形体特性が大きく変化することが知られている⁴⁾。Fig.1に焼結時間による試料中OとCの変化を示す。焼結時間とともにCは減少後一定値となり、Oは時間とともに増加していくことがわかる。Cについては残留バインダーによる影響と考えられるが、図から焼結の初期段階でほぼ完全脱脂していることがわかる。一方Oについては焼結保持中の高温酸化によるものと考えられるが、長時間焼結では0.4%を超える値となっており、伸びなど焼結体の機械的性質

Fig.1 Change of carbon and oxygen contents in sintered compact with sintering time.

Fig.2 Change of pore distribution with sintering time.

にも影響してくるものと予測される¹⁾。

3.2 焼結体の空孔分布および密度

Fig.2は各焼結時間後室温まで炉冷した焼結体の顕微鏡写真を示したものである。黒く見える部分が空孔である。焼結時間の増加とともに空孔は減少し、球状化していく様子がわかる。焼結時間 129.6ks 以上では溶製材に対する相対密度が約 97% 以上となっており、実用上十分な焼結材が得られたと考えられる。

Fig.3は空孔半径と空孔数の焼結時間による変化を示す。焼結時間 36ks までは空孔数は著しく減少していくが、一方では空孔サイズは大きくなっている。これは焼結初期から中期にかけて生ずる空孔の凝集粗大化が原因であると考えられる。86.4ks 以後では空孔数はほぼ一定となった。焼結時の空孔収

縮は空格子点の粒界への体積拡散により支配されるとした Kuczynski の 3 乗則モデル⁵⁾により 86.4ks 以後の空孔サイズの変化を調べた。実際の拡散では Al や V が関与する複雑な現象であるが、ここでは Ti の自己拡散のみを考えて、計算した結果、空孔直径は 86.4ks から 259.2ks において $1.4\mu\text{m}$ 減少した。一方図から実測では同一時間で約 $1.2\mu\text{m}$ 減少しており、計算値と同程度であることがわかった。このように空孔の凝集粗大化の終了後で空孔数の変化がなくなった後には空孔サイズの変化は Kuczynski モデルでほぼ説明できた。

3.3 焼結体組織および機械的特性の焼結時間による変化

各焼結時間ごとの焼結体の密度を測定し、Fig.4 に示す。86.4ks では $4.35 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ の密度となっており、Ti-6Al-4V 溶

Fig.3 Relationship between number of pores and pore radius.

Fig.4 Change of compacts density with sintering time.

Fig.5 Microstructure of sintered compact.

製材の値($4.6 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)と比較し, 相対密度95%であった。また最終的には96%以上となっており, 実用上ほぼ十分な密度が得られたと考えられる。

つぎに焼結体組織の変化をFig.5に示した。これからわかるように, 18ksから徐々に等軸 α 組織が増加し始め, 86.4ks以上の焼結時間で粗大な α 組織が目立っている。粗大な α 組織は破壊靱性を向上させることができるといわれ⁹⁾, 通常は加工した後に焼純処理して再結晶化し得られる組織である⁷⁾。これに対して本研究では, Ti粉末の状態では常温で α 組織であり, 60Al-40V粉末を加えることにより β トランザスを上昇させ, 粗大な β 組織を析出させるのを防ぐことが可能となるため, 焼結のみで等軸 α 組織を析出させることができたと考えられ

Fig.6 Tensile strength and elongation values of sintered compact.

る。 α 相の幅あるいは直径を減少させることにより材料の疲労強度を高めることができることがわかっており⁹⁾, 焼結により α 相の組織を合理的に制御することが今後の課題である。

Fig.6に焼結体の機械的特性を示す。引張強度は焼結時間の増加とともに大きくなる。一方伸びは86.4ksで最大3.5%が得られたが, それ以上の時間では伸びは減少することがわかった。引張強さについては, 86.4ksの時点で溶製材と匹敵する950MPaとなっており, また最終的に得られた1000MPa以上の値は河野らにより得られた値と同程度である⁹⁾。しかし伸びが河野らによるものより低い値となつてのは, 本研究でのO濃度が0.4%以上となっており (Fig.1), これが伸び低下の原因になったものと考えられる。

Fig.7は代表的な引張破断面を示す。焼結時間86.4ksでは破断面組織が比較的微細であり, ディンプルパターンを確認できた。また焼結時間172.8ksの場合には典型的なへき開破断面を示した。へき開ファセットの大きさは等軸 α 組織の直径と同程度であり, 亀裂は等軸 α 組織内部より発生していると考えられる。このことは粗大等軸 α 組織は靱性を向上させるものの, 降伏応力を低下させる結果と一致する¹⁰⁾。

4 結 言

Ti-6Al-4V合金のMIMによる成形を行い, 緻密化のプロセスと焼結体性状を調べた。その結果次のことがわかった。

- (1) 焼結体の相対密度は, 焼結温度1223kで最終的に96%以上のものが得られた。空孔数がほぼ一定となる時間以後, 空孔径の変化はKuczynskiのモデルでほぼ説明できた。
- (2) 焼結時間とともに α 相の組織に占める割合が増加し, また α 相が粗大化した。引張強度は溶製材と同程度のものが得られたが, 伸びは低い値となった。これは焼結時間とともに酸素濃度が上昇したことによると考えられ, 今後, より

Fig.7 Fracture surface of sintered compact.

低酸素の MIM 焼結体を実現する必要がある。

- (3) 引張試験の結果, 焼結時間が長くなると, 破面がディンプルパターンからへき界破面へと移行するとともに亀裂が等軸 α 相内部より発生するようになる。

文 献

- 1) 河野富夫, 洞田 亮, 近藤鉄也: "金属射出成形法によるチタン及びチタン合金の...", 粉体および粉末冶金, 44(1997) 985-992.
- 2) 京極秀樹, 小松眞一郎, 篠原和充, 地主弘幸, 戸田弘幸: "射出成形した Ti-4%Fe 焼結体の...", 粉体および粉末冶金, 41 (1994)1075-1079.
- 3) 草加勝司, 河野富夫, 近藤鉄也, 洞田 亮: "Ti 粉末焼結体の引張特性", 粉体および粉末冶金, 42(1995)383-387.
- 4) ハンドブック編集委員会: 新素材/新金属最新製造・加工ハンドブック, 総合技術出版, (1991)163.
- 5) G.C.Kuczyuski: "The mechanism of densification during sintering of metallic particles", Acta Met., 4(1956)58-61.
- 6) M.Niinomi, G.Gong, T.Koboyashi, Y.Ohyabu and O.Toriyama: "Fracture characteristics of Ti-6Al-4V and Ti-5Al-2.5Fe with...", Metall. Mater. Trans. A, 26(1995)1141-1151.
- 7) M.Hagiwara: "Fatigue property enhancement of α - β titanium alloys...", ISIJ Int'l, 31(1991)922-930.
- 8) 萩原益夫: "チタン合金の疲労のメカニズム...", 日本金属学会報まてりあ, 37(1998)35-38.
- 9) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善, (1974)27.
- 10) 新家光雄: "チタン合金の破壊メカニズム...", 日本金属学会報まてりあ, 31(1991)39-41.