研究

金属粉末射出成形法による生体用 Ti-5Al-2.5Fe 合金成形体の特性

徐 元斌^{★1}, 野村 宏之^{★2}, 滝田 光晴^{★2}, 戸田 浩之^{★3}^{★1} 名古屋大学大学院, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町.^{★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.^{★3} 名古屋大学大学院, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町 ([現] 日本電信電話株).

Characteristics of Metal-Injection Processed Ti-5Al-2.5Fe Alloy for Implant Material

Yuanbin Xu^{★1}, Hiroyuki Nomura^{★2}, Mituharu Takita^{★2} and Hiroyuki Toda^{★3}^{★1} Graduate School, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku, Nagoya 464-8603.^{★2} Dept. Materials Processing Eng. School of Eng., Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku, Nagoya 464-8603.^{★3} Graduate School, Nagoya University, Furo-cho Chikusa-ku, Nagoya 464-8603.

(Present Address: Nippon Telegraph and Telephone Corporation).

Received November 29, 2000

SYNOPSIS

The application of MIM (Metal Injection Molding) process for implant material Ti-5Al-2.5Fe alloy has been investigated using blended metal powder. The emphasis is laid upon studying influence of the experimental parameters on the process of alloy element homogenization. Under the sintering condition of 1323 K×24 h or 1373 K×10 h, the composition is sufficiently homogenized and a sintered compact with relative density higher than 95% is obtained. The microstructure of the corresponding compacts mainly consist of bunches of parallel aligned needle-like α phase. The tensile strength of the compacts reaches 970 MPa which is higher than that of cast alloy of the same composition, but the elongation is lower than that of the cast alloy. It is speculated that the above phenomena originated from the more excess oxygen content in the compact than that of the cast alloy.

KEY WORDS

MIM, Ti-5Al-2.5Fe alloy, sintering, homogenization, mechanical properties

1 緒 言

チタン合金は各種産業用材料及び民生品などに適用が拡大しているとともに、高耐食性、高比強度、良好な人体親和性を持つため、生体材料への応用が活発に試みられている。特に生体用チタン合金は人工歯根、人工関節などのインプラント品への実用材料として大きな注目を浴びている。しかし、小型で、複雑な形状のインプラント部品は、材料自身のコストが高だけでなく、加工費も非常に高いという問題がある。一方、最近ニアネットシェイプ成形にしばしば利用される金属粉末射出成形(Metal Injection Molding: 以下 MIM と記す)では、加工費は大幅に削減されるとされ、MIM を生体材料のチタン合金に適用すると非常に有意義であると考えられる。

前報¹⁾においては、Ti-6Al-4V 合金の MIM プロセスを研究し、焼結体の組織と機械的性質に及ぼすプロセスのパラメータを明らかにした。特に、焼結中に起こる緻密化について、時間とともに空孔の形状及び寸法の変化を定量的に説明することを試みた。本研究はこれに基づき、コスト及び毒性がバナジウムより低い鉄を利用した Ti-5Al-2.5Fe 合金に対して、素粉

末混合法による MIM プロセス及び成形体の特性を評価した。特に、成形体の組織及び機械的特性、またそれに関連する合金元素の均一化過程を中心に検討した。

2 実験方法

原料粉末には純チタン粉末(平均粒径 23 μm)、Ti30-Al70(at%)粉末(平均粒径 10 μm)、及び鉄粉末(平均粒径 7.8 μm)を混合したものを使用した。それぞれ純チタン粉末はガスアトマイズ法により、鉄粉末はカルボニル法により、Ti30-Al70粉末は粉砕法により作製されており、それらの形状及び化学組成はそれぞれ Fig.1 及び Table 1 に示す通りである。有機バインダは Table 2 に示すような組成である。粉末と有機バインダの配合率は、金型へのスラリーの充填性を保証するため、その体積比を 59:41 一定にして、Table 3 に示す質量パーセントにした。

万能混合機を用いて混練を行い、射出成形用のペレットを作製した。グリーン体の成形には型締力 50 t の射出成形機を用いて、射出圧力 5.88 MPa、射出温度 453 K の条件で、引張試

Fig.1 Scanning electron micrograph of the powder used in the experiment.

Table 1 Chemical composition of the powder. (mass%)

Component	Al	Ti	Fe	C	N	O
Powder						
Ti-Al	Bal.	43.5	0.016	0.027	0.003	0.83
Ti		Bal.	0.051	0.009	0.017	0.13
Fe			Bal.	0.02	0.005	0.24

Table 2 Constituents of the binder used in the experiment.

Component	Paraffine wax	Poplypropylene	Carnauba wax	Stearic acid
mass%	69	20	10	1

Table 3 Constituents of the pellet used in the experiment.

Pellet	mass%	vol%
Metal powder		
Ti	77.6	59
Ti-Al	7.8	
Fe	2.2	
Binder		
Paraffine wax	8.6	41
Polypropylene	2.5	
Carnauba wax	1.2	
Stearic acid	0.1

Fig.2 Sintering procedure.

温中の 573 K 及び 723 K で 2h 保持することが焼結中の加熱脱脂である。

前報においては¹⁾, Ti-6Al-4V 合金に対して, 成形体酸素のピックアップを抑制すること及び空孔半径と空孔数が焼結時間により変化することを考え, 焼結温度を β 変態温度より約 50 K 低い温度に設定した。一方, 本研究では, 拡散により支配される合金元素の均一化及びこれに関連する組織変化には, 焼結温度を高めにした方がよいのではないかと考え, β 変態温度以上に設定した。 β 変態温度は合金中の合金元素量により大きな影響を受け, 1223 K~1268 K の温度範囲で変化することが分かっている^{2,3)}。本研究におけるように, 素粉末の混合によるプロセスに対しては, β 変態温度も合金元素の均一化により大きく影響されることが考えられる。そこで, 今回は, 焼結温度として 1273 K, 1323 K, 1373 K の 3 通りに設定した。焼結時間については, 前報の Ti-6Al-4V 合金に対する焼結時間 10h を参考とし, 5h, 10h, 24h の 3 通りに設定した。

験用及び耐摩耗試験用サンプルのグリーン体を作製した。サイズはそれぞれ 52×15×2mm (中央平行部の幅 3mm) 及び 50×10×4mm である。脱脂は 1,1,2,2, テトラクロロエチレン溶媒中に試料を浸漬することによる溶媒抽出脱脂及び焼結昇温時における加熱脱脂の二段階で行った。溶媒抽出脱脂の脱脂率は約 98% である。つづいて 10⁻⁴ Pa 真空中で, 脱脂体を焼結した。焼結パターンを Fig.2 に示す。なお, Fig.2 に示す焼結昇

各条件で焼結した試料について、試料の体積収縮及び相対密度を測定し、焼結緻密化過程を考察した。光学顕微鏡によりミクロ組織変化を観察し、EPMAを用い、合金元素の均一化過程を解析した。また、引張試験及び耐摩耗試験で機械的特性を評価し、残留酸素量の分析も行った。

Fig.3 Influence of sintering time on relative volumetric shrinkage.

Fig.4 Influence of sintering time on relative density.

3 実験結果および考察

3.1 焼結体の緻密化挙動

焼結体の体積の収縮率及び相対密度が焼結温度及び焼結時間とともに変化する過程を Fig.3 および Fig.4 に示す。各焼結温度に対して、焼結時間の増加とともに相対密度が上昇していくが、1273 Kにおいては、最終密度が 93.8% までしか増加していない。これは焼結がまだ不十分だと考えられる。1323 K において、24h で、また、1373 K において、10h 以上の焼結で、95% 以上の相対密度の成形体が得られた。

3.2 焼結体の組織変化

Fig.5 に焼結した試料をそのまま室温まで炉冷したもののミクロ組織を示す。温度 1273 K でそれぞれ 5h, 10h, 24h 保持した試料は、いずれも $\alpha+\beta$ 型合金の粒内針状 α 相は生じなかった。一方、1323 K の場合は 24h, また 1373 K の時には、10h 以上保持した場合に明瞭なコロニー組織となっている。

この合金の溶解材及び展伸材については、従来、溶体化温度及びその後の冷却速度をコントロールし、機械的特性に大きく影響を与えるミクロ組織を制御してきた。 β 変態温度以上の β 域での溶体化処理の組織は針状 (Widmanstätten α) になり、 β 変態温度以下の $\alpha+\beta$ 域での溶体化処理の組織は等軸 α 組織になる²⁾。これと比べて、本研究で焼結して得た試料は、焼結温度 1273 K が平衡組成合金の β 変態温度より高いにもかかわらず、組織が針状組織にならない特徴がある。さらに、針状組織になる試料の焼結保持時間は溶解材あるいは展伸材の溶体化処理時間より長く、針状組織になる焼結温度及び焼結保持時間は緻密化になる温度及び時間とほぼ等しい。これは次に考察するように合金元素の拡散により支配される、成分の均一化及び相変化過程に関係があると推測される。

3.3 合金の成分均一化

前節で述べた合金元素の拡散挙動を把握するため、試料の Al 及び Fe の分布を EPMA で分析した。Fig.6 には 1273 K, 1323 K, 1373 K で昇温を止め、焼結段階に入る前に炉冷した試料の組織写真及び線分析の結果を示す。これらの結果から、Al 元素

Fig.5 Microphotograph of sintered compacts.

Fig.6 Elements distribution in the sintered compacts detected by EPMA line scanning analysis.

(a) Secondary electron image of sintered compact. (b) Titanium K_{α} X-ray image. (c) Aluminum K_{α} X-ray image. (d) Iron K_{α} X-ray image.

Fig.7 Elements distribution in the sintered compacts detected by EPMA.

のピークは1273 Kから1373 Kまでの間に消滅し、均一分布になることが分かった。しかしながら、Feの分布は大きな単独なピークはなくなるが、等間隔の小さなピークが残っている。

これはFeがTi粉末粒子の周囲、あるいは焼結初期のネックに存在していると考えられる。一方、焼結終了後に炉冷した試料のFe及びAl分布の面分析の結果をFig.7に示す。これらの

写真を見ると, 1273 Kで5h保持した試料では, Feはマトリックス中への拡散があまり起こらず, 主に粒界に存在していることが確認できた。1373 Kで10h保持した試料においては, Feは針状 α 相粒界に存在することが分かった。

これらの結果から, 焼結期に入るまでにTiの粉末同士間及びTiAl粉末粒子への拡散に伴って, AlがFeより早く均一になっている。それ以降Feがそれらの粒子の周囲あるいは焼結初期のネックへ拡散し始め, 徐々に粒内へ拡散し続け, 合金の平衡組成まで均一になっていくと考えられる。

1273 Kの焼結温度は, 平衡組成合金の β 変態温度より高いが, Alの均一化がかなり進行しているにもかかわらず, Feの拡散があまり進行せず, そのため, 1273 Kは実際の β 変態温度より低いと考えられる。これにより, その後の冷却中に $\beta \rightarrow \alpha$ 変態反応が発生せず, 組織が針状にならなかったと考えられる。

1323 Kあるいは1373 Kでは, 実際の β 変態温度以上になって, α 相が β 相へ変態し, 変態した結晶粒が時間とともに, 成長していく。Feの拡散はこの β 相結晶粒の成長とともに進む

れるため, 保持時間が短い時, 拡散が不十分となり, その後の冷却中には, 組織は針状にならないと考えられる。長時間保持の場合に, Feの拡散は十分となり, 溶解材あるいは展伸材の β 変態温度より高い温度での溶体化処理と同じように組織は針状になると考えられる。

3.4 焼結体の機械的特性

Fig.8~11に焼結体の機械的特性を示す。Fig.8の引張強度は各焼結温度で焼結時間の増加とともに大きくなるが, 1273 Kにおいては, この合金に対する溶製材の引張強度より低い。1323 Kおよび1373 Kでは, 24h焼結した成形体の最終引張強度は溶製材の引張強度より高く, 萩原³⁾が報告した組織制御を施した焼結体の引張強度970 MPaとほぼ同じであり, 伸びは, Fig.9に示すように焼結時間の増加とともに増加していくことが分かった。伸びの値は萩原³⁾が報告した圧縮成形真空焼結材の3%より高くなっているが, 溶製材の6%より低い。これは焼結体の酸素濃度に関係あると考えられる。

Fig.10, 11に焼結体の硬度及び耐摩耗試験の結果をそれぞれ示す。Fig.10に示すように焼結体の硬度は溶製材の320~340 HV

Fig.8 Tensile strength of sintered compacts.

Fig.10 The Vicker's hardness of sintered compacts.

Fig.9 The elongation of sintered compacts.

Fig.11 Wear resistance of sintered compacts.

より高い値が得られた。耐摩耗試験は大越式迅速摩耗試験機を用いて行った。試験条件は荷重、摩擦速度及び摩擦距離をそれぞれ 20.58 N, 0.018 m/sec, 66.6 m とした。Fig.10, 11 から分かるように硬度の増加とともに耐摩耗性が向上することが確認できた。

3.5 焼結体の酸素量の分析

MIMによる純チタン焼結材を作製する過程において、酸素含有量の増加が問題となっている。河野ら⁴⁾は様々なセッター材料の影響を調べ、セッターとして酸化物の標準生成自由エネルギー ΔG が低いほどチタンとの反応の可能性が低いことを報告した。家城ら⁵⁾はBN粉末中に焼結体を埋め込むことによって、サンプルを炉内雰囲気から遮断して酸素含有量を抑制できることを報告した。これらの結果から、焼結体の酸素含有量の増加は焼結体に接触したセッターからの酸素もしくは炉内雰囲気からの酸素がチタン中へ侵入することが考えられる。本研究では、セッターとして、河野らの報告でチタンへの反応が観察されないMgOの焼結板を使用し、 10^{-4} Paの高真空中で焼結を行った。Fig.12は酸素分析結果である。

酸素はチタン及びチタン合金に侵入型元素として溶解し、その結果チタン及びチタン合金の強化に寄与していることは知られている^{6,7)}。しかしながら、本研究では得られた焼結体の酸素濃度が溶製材の0.2mass%酸素濃度より高いので、焼結体の引張強度及び硬度が高くなっている。反面、低い延性をもたらしていると考えられる⁸⁾。低い延性については、さらには粗大な針状 α 相も一因になると考えられる。

4 結 言

生体適合性に優れたTi-5Al-2.5Fe合金の複雑形状部品の製造において、Ti, TiAlおよびFe粉末を原料粉末にして、MIMを適用し、特に成形体の最終的な特性に大きな影響を与える焼結過程を調査した。その結果は以下のものであった。

- (1) 1323 Kで保持時間が24h,あるいは、1373 Kで保持時間が10h以上の条件で、焼結体の相対密度が95%以上となり、焼結体の緻密化が十分に達成される。
- (2) 焼結温度がこの合金の平衡組成の β 変態温度より高く、保持時間が固溶化処理する時間より長くなることについて、合金元素の拡散に伴う均一化過程で説明できた。
- (3) 焼結体の引張強度、硬度及び耐摩耗性は焼結温度と焼結時間の増加とともに増加していくことが確認できた。焼結体の酸素含有量は溶製材の0.2mass%より高いため、引張強度及び硬度は高い値になるが、伸びは実用に要求される値

Fig.12 Relationship between sintering condition and oxygen content.

に比べ不十分である。今後、酸素含有量の適切な制御と強度と延性のバランスの向上が必要である。

文 献

- 1) 前川恵一, 滝田光晴, 野村宏之: "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", 粉体および粉末冶金, 46(1999)1053-1057.
- 2) 新家光雄, 小林俊郎ほか: "生体用Ti-5Al-2.5Fe合金の破壊特性に及ぼすミクロ組織と疑似生体内および生体内環境の影響", 鉄と鋼, 81(1995)68-73.
- 3) 萩原益夫, 海江田義也, 河部義邦ほか: "組織制御を施した素粉末混合法Ti-5Al-2.5Fe合金の製造とその機械的性質", 鉄と鋼, 77(1991)139-146.
- 4) 河野富夫, 洞田明, 近藤鉄也: "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", 粉体および粉末冶金, 44(1997)985-992.
- 5) 家城悌, 加藤清隆, 松本章宏ほか: "射出成形法によるTi焼結体の強度特性", 粉体および粉末冶金, 44(1997)448-452.
- 6) 河部義邦: "チタン材料における合金開発の動向と新しい課題—低コスト化への展望を中心として", まてりあ, 37(1998)17-21.
- 7) 藤井秀樹, 藤沢和郎: "素粉末混合法によるチタン合金の製造コスト低減化の検討", まてりあ, 34(1995)212-220.
- 8) 大内千秋: "高純度チタンの諸特性と侵入型元素の影響", まてりあ, 37(1998)23-26.