

## 金属粉末射出成形法 (MIM) による Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo 合金の作製

機械材料科 材料スタッフ 伊藤芳典 植松俊明 佐藤憲治\*

## Fabrication of Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo Alloy by Metal Injection Molding

Yoshinori Itoh, Toshiaki Uematsu and Kenji Sato

The metal injection molding (MIM) process was applied to produce Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo alloy compacts using Ti, Al-40V alloy, fine Fe and fine Mo powders. The effect of sintering conditions on the microstructure, relative density and mechanical properties of the sintered compacts were mainly investigated.

The microstructure of sintered compacts consisted of acicular alpha phase and intergranular beta phase, which were nearly equivalent to that of sintered MIM Ti-6Al-4V alloy. The relative density of sintered compacts increased with increasing sintering temperature and reached up to 99% sintered above 1573K due to the enhancement of densification by using fine alloying powders. The tensile strength of the compacts was approximately the same around 950MPa independent on sintering temperature. Although the elongation of the compacts sintered below 1373K show excellent ductility over 15%, that of the compacts sintered above 1373K reduced with increasing sintered temperature.

Eventually, excellent mechanical properties were available on the compacts sintered at low temperature, and relative density, tensile strength and elongation of Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo alloy compacts sintered at 1373K were 97.1%, 950MPa and 16%, respectively.

## 1. 緒言

Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo 合金 (商品名 : SP-700) は、非常に微細なミクロ組織を呈することで、塑性加工性が改善され、Ti-6Al-4V 合金よりも比強度が高く<sup>1)</sup>、疲労強度も大幅に改善された合金<sup>2)</sup>である。ところで、本合金組成は、筆者らが金属粉末射出成形法 (MIM) で検討を行った、Ti-6Al-4V-3Mo 合金<sup>3)</sup>、Ti-4.3Fe-7.1Cr 合金<sup>4)</sup>で使用した実績のある粉末を用い、それらの粉末を混合することで、MIM に適用することが可能である。

そこで本研究では、輸送用機器部品等への応用拡大を目的として、さらに高い強度を有する MIM Ti 合金焼結体を得るため、Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo 合金への MIM の適用を試みた。

## 2. 方法

原料粉末としてガスアトマイズ法により作製された純 Ti 粉末 (大阪チタニウムテクノロジーズ㈱ : TILOP-45)、粉砕法により作製された Al-40V 合金粉末 (日本電工㈱ : AIV-3)、カルボニル法により作製

された Fe 粉末 (福田金属箔粉工業 : カルボニル FE OM) と Mo の微粉末 (日本新金属㈱ : Mo-1KD) を用いた。使用した粉末の化学成分、粒径を表 1 に、電子顕微鏡写真を図 1 に示す。

Ti 粉末と目標合金組成に相当する Al-40V 合金粉末、Fe 粉末、Mo 粉末を秤量し、内部をアルゴン置換した 2L のポリプロピレン製の円筒容器にそれらの粉末を封入した後、ボールミル装置に載せて 3.6ks の回転混合を行った。混合粉末と表 2 に示す組成のバインダ<sup>5)</sup>を体積比 65:35 の割合で加圧式ニーダ (㈱モリヤマ : D1-5 型) を用いて、443K に加熱して 8.1ks の混練を行い、コンパウンドを作製した。コンパウンドは冷却後、ウィレー式粉砕機 (㈱吉田製作所 : 1029-B 型) にて 9mm のスクリーンを用いて粉砕し、粉砕後、篩分けにより直径 2~8mm の射出成形用コンパウンドとした。

コンパウンドは、小型縦型射出成形機 (日精樹脂工業㈱ : ST20S2V) を用いて、図 2 に示す形状の金型にて、ダンベル型の試験片を成形した。成形体は n-ヘキサン気相中で 343K×21.6ks の抽出処理を行い、

\*) 現 機械材料科長

表1 使用した粉末の化学成分と粒子径

(mass%)	O	C	N	Fe	H	particle size
Gas atomized Ti powder	0.130	0.008	0.007	0.044	0.005	-45 $\mu$ m
Al-40V alloy powder	0.47	0.02	---	0.16	---	-20 $\mu$ m
Fe powder	0.38	0.74	---	---	---	4.31 $\mu$ m*
Mo powder	0.20	---	---	0.008	---	1.59 $\mu$ m*

\* mean particle size

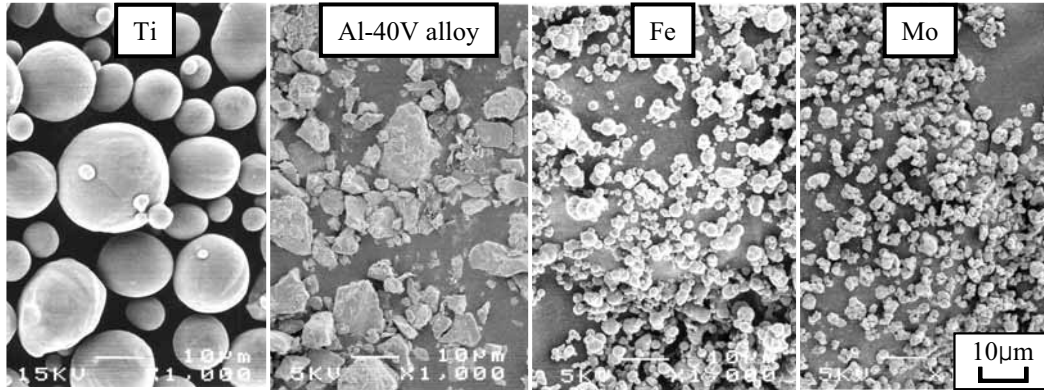


図1 使用した粉末の電子顕微鏡写真

表2 バインダ組成(mass%)

Polypropylene	30
Polymethyl methacrylate	40
Paraffin wax	29
Stearic acid	1

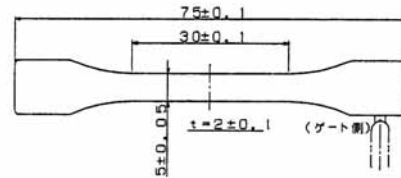


図2 ダンベル型試験片の形状(単位 mm)

バインダの約 65%を除去した。

試験片の焼結には真空焼結炉(島津メクテム株: PVSGgr20/20)を用い、減圧アルゴンガス流中にて加熱脱脂を行って残りのバインダを除去した後、連続して $10^{-2}$ Pa以下の高真空中にて14.4ksの焼結を行った。焼結温度は1323Kから1623Kまで50Kごとに検討を行った。焼結後は高真空( $10^{-3}$ ~ $10^{-4}$ Pa)のまま室温まで炉内で冷却した。

得られた焼結体の評価は、相対密度、引張強度、伸び、酸素量、炭素量、硬さ、金属組織、元素濃度マッピングについて行った。相対密度は、全自動比重計(株東洋精機製作所: DENSIMETER H)を用いてアルキメデス法により比重を測定し、1水準5本の平均比重とTi-4.5Al-3V-2Fe-2Mo合金の密度<sup>6)</sup>( $4.54\text{Mg/m}^3$ )から計算により求めた。精密万能材料試験機(島津製作所: AUTOGRAPH AG-50kNIS)を用いて引張試験を行い、試験片3本の平均値より引張強度、伸びを求めた。酸素量、炭素量の測定には酸素・窒素分析装置(株堀場製作所: EMGA-520)、炭素・硫黄分析装置(株堀場製作所: EMIA-920V)

を用い、引張試験後の試験片について、それぞれ3回測定した結果の平均値を採用した。硬さ測定にはマイクロビッカース硬度計(株アカシ: MVK-H3)を用い、試験片を樹脂に埋め込み・研磨後、荷重0.98Nにて任意の5点を測定し、その平均値をとった。金属組織は鏡面研磨後、水: 沸酸: 硝酸=100: 3: 6の腐食液を用いて15sのエッチングを行い、金属顕微鏡(オリンパス光学株: PMG3)にて観察した。元素分布の評価には、電子線マイクロアナライザ(株島津製作所: EPMA8705)を用い、各元素について濃度マッピングを行った。

### 3. 結果

図3に相対密度の焼結温度依存性を示す。密度は焼結温度の上昇とともに向上しており、1373Kの焼結温度でも97%を超えており、1623Kでは99%を超える高密度の焼結体が得られている。高融点のMoを添加したにもかかわらず、合金用として添加したAl-40V合金粉末、Fe粉末、Mo粉末とも微細な粉末を用いたことで、焼結が促進され、高密度の焼結体

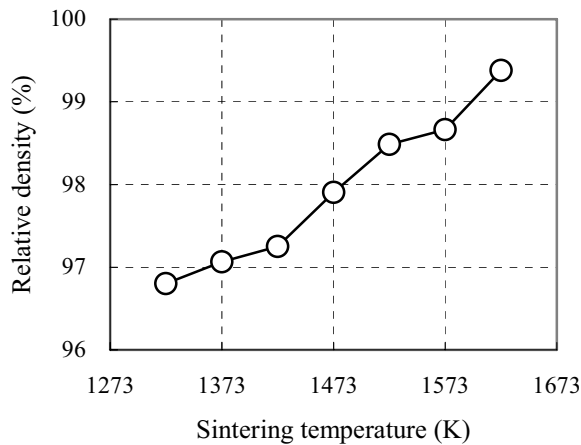


図3 Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo 合金成形体の相対密度に及ぼす焼結温度の影響

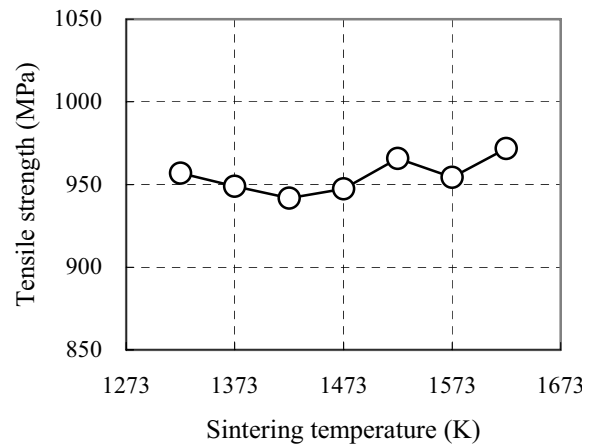


図4 Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo 合金成形体の引張強度に及ぼす焼結温度の影響

が得られたものと考えられる。

図4、図5に引張強度および伸びの焼結温度依存性を示す。引張強度は1323Kの焼結温度でも950MPaと高い値を示した。しかしながら、焼結温度を上昇しても、引張強度はほとんど変わらなかった。これは、低温焼結でも97%を超える高密度の焼結体を得られていること、後に示す組織観察の結果より、旧β粒が粗大化していることから、密度向上の効果が相殺されたものと考えられる。一方、伸びは1373Kの焼結温度で16.3%と非常に良好で高い値を示すが、それ以上の焼結温度では、減少する傾向を示し、1523K以上の焼結温度では10%に満たない値となった。しかしながら、Ti-6Al-4V合金焼結体の機械的特性は、引張強度850~920MPa、伸び10~15%程度<sup>3,7)</sup>であることから、Ti-6Al-4V合金焼結体よりも優れた機械的特性を有している。

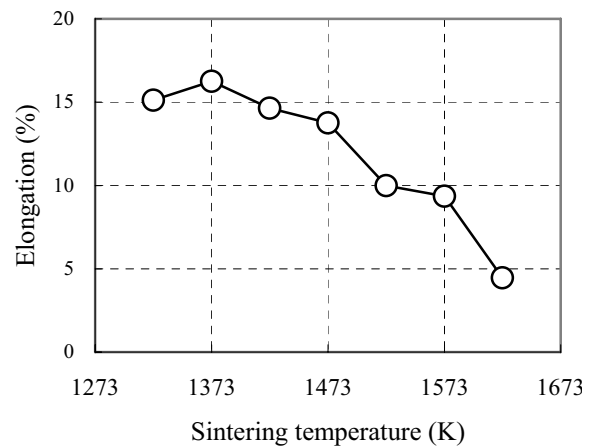


図5 Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo 合金成形体の伸びに及ぼす焼結温度の影響

図6、図7に焼結体の酸素量、炭素量を調べた結果を示す。焼結体の酸素量は焼結温度の上昇とともに若干増加する傾向にも見えるが、おおよそ2700ppm程度に抑えられており、炭素量についても0.06%程度と低いレベルにある。酸素量、炭素量は、TiおよびTi合金焼結体の機械的特性に大きな影響を及ぼすことが知られているが<sup>7)</sup>、今回の結果では、引張強度、伸びに影響を及ぼすレベルにはない<sup>3,7-8)</sup>と考えられ、1373K以上の焼結温度で伸びが減少したことが、酸素量、炭素量が影響しているとは考えにくい。

図8に硬さ試験の結果を示す。硬さは焼結温度、

Mo添加量によらず、300HV0.1程度の一定の値を示しており、Ti-6Al-4V合金焼結体と同程度の値であった。

焼結体のミクロ組織観察の結果を図9に示す。金属組織は針状のαからなるα+β組織を呈している。針状組織は、焼結温度の上昇とともに、変態する前のβ結晶粒、いわゆる旧β粒の粗大化に伴いアスペクト比が大きくなっている。また、旧β粒は1523Kの焼結でも100μm以上に成長していたことが分かる。しかしながら、観察された金属組織は、Moを添加したTi-6Al-4V合金焼結体と同じ形態を呈しており<sup>3)</sup>、溶製材の金属組織とはまったく異なる。これは、溶製材が展伸材として板材に加工される際、溶解後徐

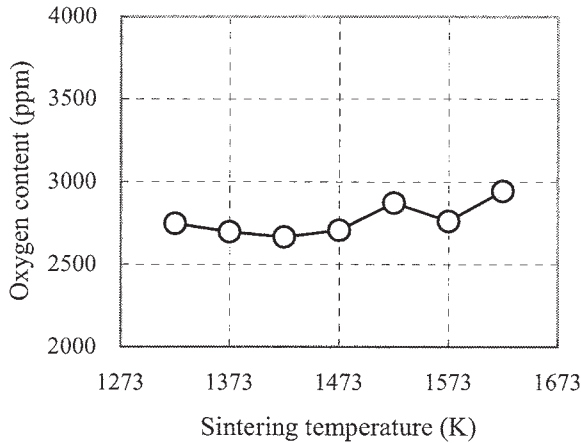


図6 Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo合金成形体の酸素量に及ぼす焼結温度の影響

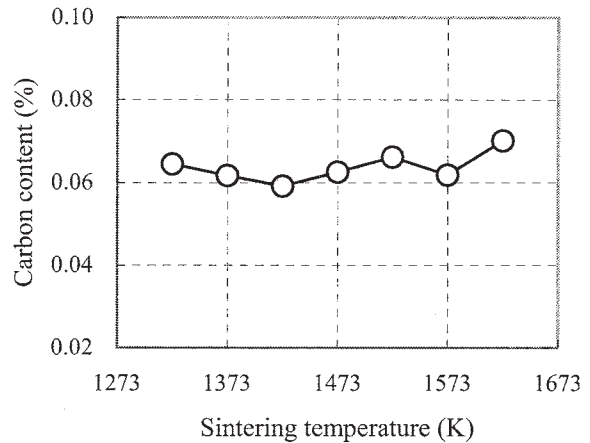


図7 Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo合金成形体の炭素量に及ぼす焼結温度の影響

却されて生じる同様の粗大針状組織が、再加熱されて鍛造、圧延と塑性変形を伴う加工を受けることにより、結晶粒が微細化されて微細な組織へと変化する<sup>9)</sup>のに対し、焼結体では、冷却時に相変態により針状組織へ変態はするものの、焼結時の粗大な結晶粒はなんら変わることはないからである。一方、旧β粒の粗大化は、伸びの低下をもたらすことがあるが、Moを添加したTi-6Al-4V合金では今回の結果ほどは低下していない<sup>3)</sup>。

1323Kおよび1623Kで焼結された焼結体について、添加した各元素の濃度分布を測定した結果を図10に示す。α安定化元素であるAlは図9に示した組織写真の明部にあたるα相と、β安定化元素であるV、Fe、Moは暗部に当たるβ相とよく一致しており、それぞれα相、β相に濃化していることが分かる。1323Kの焼結でも、各元素の偏析は確認できず、微細な粉末を用いることでマトリクス中に十分に拡散していることが確認できた。また、1623Kの焼結でも、1323Kと同様のα相、β相への各元素の濃化は見られるだけで、異常な析出は確認できなかった。

図11に引張試験後の代表的な破断面の観察結果を示す。すべての破面で、微細なディンプルが確認され、1373Kの焼結体は極めて延性的な破面を呈しており、伸びが10%に満たない1623Kの焼結体でも脆性的な破壊形態ではない。ただし、1623Kの焼結体では、微細なディンプルの面積が減少しており、破壊形態が若干異なると考えられ、伸びの低下に及ぼす詳細な理由については今後の課題としたい。

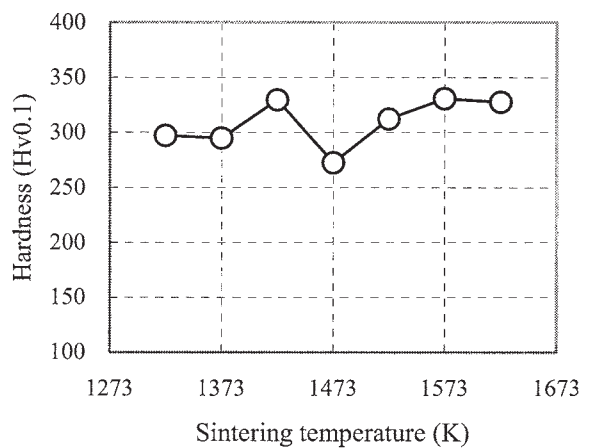


図8 Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo合金成形体の硬さに及ぼす焼結温度の影響

以上のことから、混合粉末を用いて、Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo合金にMIMプロセスの検討をおこなった結果、微細粉末を添加元素として用いることで、低温の焼結でも緻密かつ高強度の焼結体が得られ、1373K×14.4ksの焼結により、引張強度950MPa、伸び16.3%と高強度かつ良好な伸びを有するチタン合金焼結体を得ることができた。

#### 4. まとめ

Ti-6Al-4V合金よりもさらに強度の高いTi合金焼結体をMIMにより作製することを目的とし、溶製材において高い比強度と疲労強度を有するTi-4.5Al-3V-2Fe-2Mo合金の作製を試み、焼結条件を変えた焼結体の評価を行った結果、以下の結論を得た。

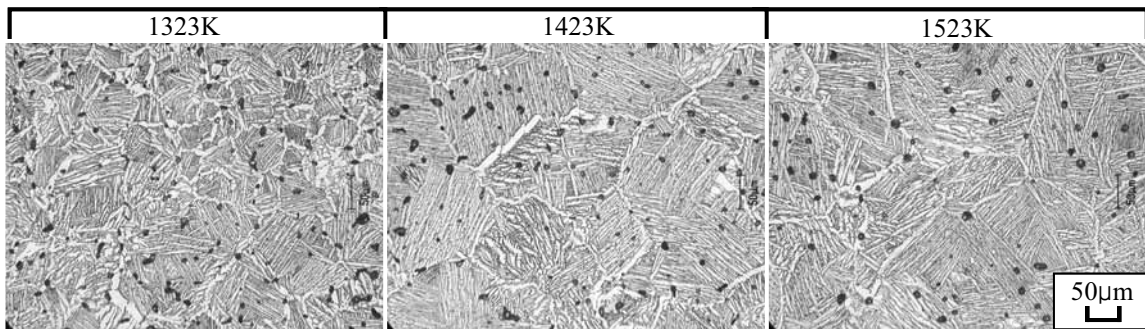


図9 Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo合金成形体の金属組織に及ぼす焼結温度の影響

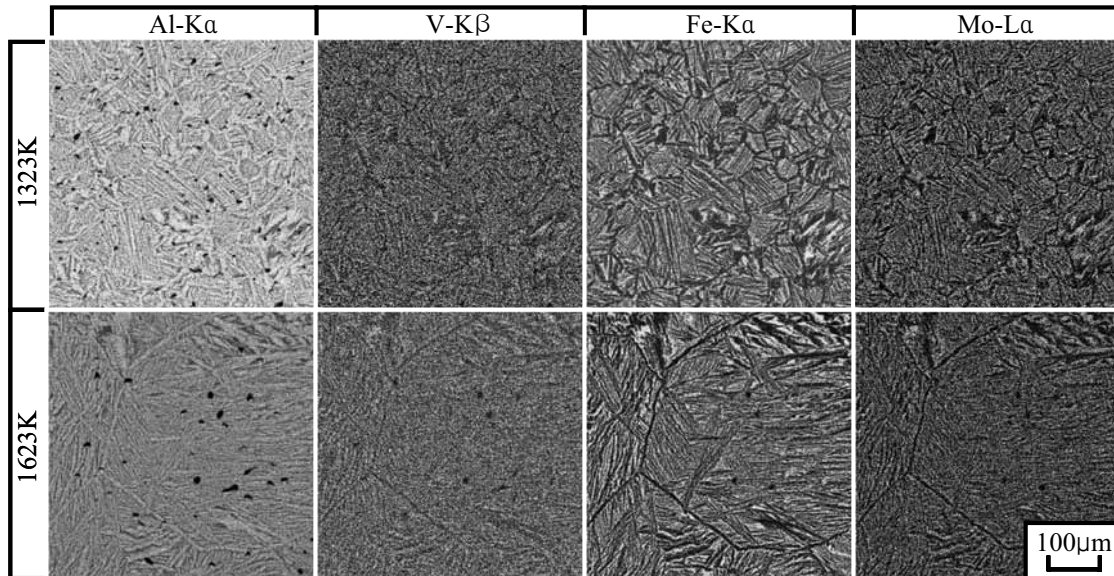


図10 1323K および 1623K にて焼結された Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo 合金成形体の各元素の特性 X 線像

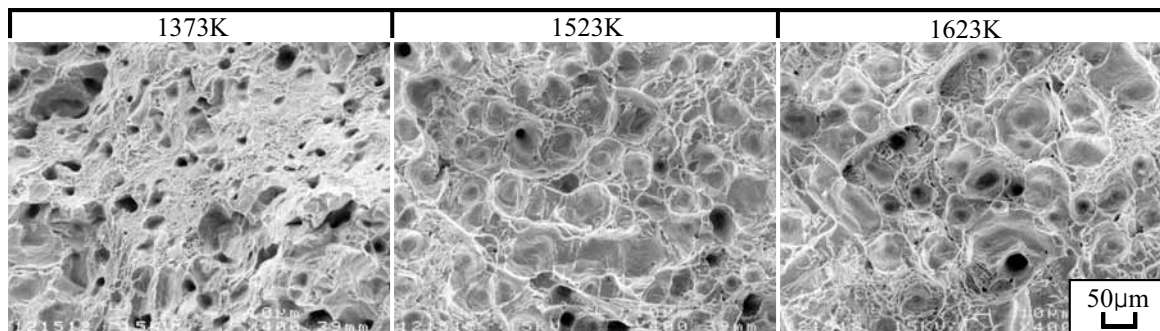


図11 さまざまな温度で焼結された Ti-4.5Al-3V-2Fe-2Mo 合金成形体の引張試験後の破断面電子顕微鏡写真

微細な粉末を添加元素として用いることにより、低温の焼結でも添加元素は十分に拡散し、緻密な焼結体を得られた。このため、引張強度は焼結温度を上昇してもほとんど変わらず、伸びは 1373K の焼結温度で最大値を取り、高い焼結温度では減少した。結果として、1373K×14.4ks の焼結でも、十分に緻密化し、密度 97.1%、引張強度 950MPa、伸び 16.3% と、良好な機械的特性を有する、高強度 Ti 合金焼結体を得ることができた。また、この特性は、同様に

作製した Ti-6Al-4V 合金焼結体よりも優れている。

#### 参考文献

- 1) チタンの小事典編集委員会：チタンの小事典，203，社団法人日本チタン協会（2002）
- 2) JFE スチール厚板営業部チタン室：加工性に優れたチタン合金 SP-700 の特徴と用途，JFE 技報，No.5，63-64（2004）
- 3) 伊藤芳典他：Mo 添加による MIM Ti-6Al-4V

- 合金の組織制御に関する検討, 粉体および粉末冶金, 53, 750-754 (2006)
- 4) 伊藤芳典他: Ti-4.3Fe-7.1Cr 合金射出成形材の焼結挙動と機械的特性, 粉体および粉末冶金, 53, 821-826 (2006)
  - 5) 伊藤芳典他: 加熱脱脂および溶媒脱脂を考慮した MIM 用バインダの検討, 粉体および粉末冶金, 49, 518-521 (2002)
  - 6) Rodney Boyer, et.al : Materials Properties Handbook: Titanium Alloys, 685, ASM International (1994)
  - 7) Yoshinori Itoh, et.al : Improvement of Ductility for Injection Molded Ti-6Al-4V Alloy, Proceedings of 2004 Powder Metallurgy World Congress, 4, 445-450 (2004)
  - 8) Kiyotaka Kato : Effect of Sintering Temperature on Density and Tensile Properties of Titanium Compacts by Metal Injection Molding, 粉体および粉末冶金, 46, 865-869 (1999)
  - 9) 金属チタンとその応用編集委員会: 金属チタンとその応用, 55, 日刊工業新聞社 (1983)