

金属粉末射出成形法 (MIM) による Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo 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*
 九州大学大学院工学研究院 三浦秀士
 東北大学金属材料研究所 新家光雄
 テイボー株式会社 山下隆司

Fabrication of Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo Alloy by Metal Injection Molding

Yoshinori Itoh, Toshiaki Uematsu, Kenji Sato, Hideshi Miura, Mitsuo Niinomi and Takashi Yamashita

The metal injection molding (MIM) process was applied to produce more toughness titanium alloy compacts using Ti, Al-14.2Sn-28.4Zr-14.2Mo-0.7Si alloy and fine Mo powders. To improve the tensile strength of the compacts, the effect of Mo content and sintering condition on the microstructure, relative density and mechanical properties of injection molded Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si alloy compacts were mainly investigated.

The microstructure of sintered compacts consisted of acicular alpha phase and intergranular beta phase and the acicular alpha phase became fine with increasing Mo content. The relative density of sintered compacts increased with increasing sintering temperature and it was little affected by Mo contents. The tensile strength of the compacts increased with increasing sintering temperature and Mo contents, and the sintered compacts added 6 mass% of Mo showed high tensile strength above 1050MPa. Although the elongation of sintered compacts added 6 mass% of Mo reduced below 10%, the sintered compacts added up to 4 mass% Mo contents showed excellent ductility above 10% of elongation.

Consequently, improvement of mechanical properties were available on the sintered compacts added 4 mass% of Mo, in which the alloy composition is equivalent to Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo alloy. Eventually, the mechanical properties of sintered Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo alloy compacts were improved to be 1000MPa with 13.8% of elongation.

1. 緒言

チタンおよびチタン合金は比強度が大きく、高い耐食性や生体適合性など優れた特性を有するが、機械加工性に劣るため、加工コストが高いという欠点がある。一方、金属粉末射出成形法 (MIM) は、金属粉末とバインダ樹脂の混合物から射出成形により形状を付与し、バインダ樹脂を除去し焼結することによって3次元複雑形状を有する金属部品を量産する技術であり、後加工をほとんど必要としないことから、チタンおよびチタン合金の有効な加工法の一つに挙げられる。

ところで、Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo 合金は Ti-6Al-4V 合金よりも比強度が高く、航空機用エンジン部品として多用されている。筆者らの以前の研究でも、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si 合金焼結体が Ti-6Al-4V 合

金焼結体と同様の金属組織を呈しながら、Ti-6Al-4V 合金焼結体よりも高い強度を示すこと^{1,2)}、また、Ti-6Al-4V 合金に Mo を添加することにより、焼結体の金属組織が微細化され、強度が向上することを報告³⁾している。そこで本研究では、輸送用機器部品等への応用拡大を目指し、さらに高い強度を有する Ti 合金焼結体を得るため、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si 合金への Mo 添加を試みた。

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株: TILOP-45)、ガスアトマイズ法により作製された Al 合金粉末 (大同特殊鋼株: Al-14.2Sn-28.4Zr-14.2Mo-0.7Si 合金) と Mo の微粉末 (日本新金属株: Mo-1KD) を用いた。使用した粉末の化学成分、粒径を

*) 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	0.128	0.008	0.007	0.044	0.005	-45 μ m
Al-base pre-alloyed Powder (Al-14.2Sn-28.4Zr-14.2Mo-0.7Si)	0.13	0.04	---	---	---	-45 μ m
Mo powder	0.20	---	---	0.008	---	1.59 μ m*

* mean particle size

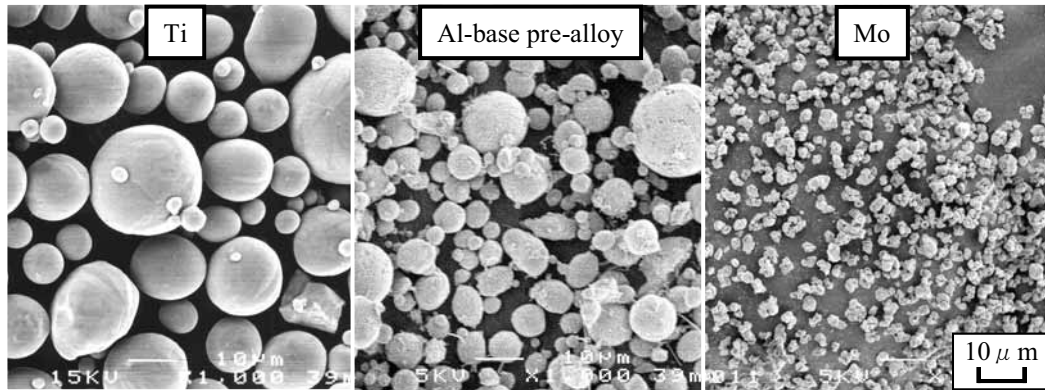


図1 使用した粉末の電子顕微鏡写真

表2 バインダ組成(mass%)

Polypropylene	30
Polymethyl methacrylate	40
Paraffin wax	29
Stearic acid	1

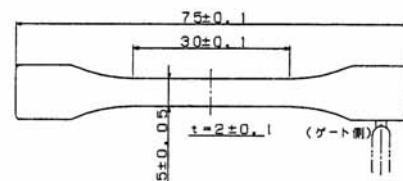


図2 ダンベル型試験片の形状(単位 mm)

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合金粉末、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。Moの添加量は0mass%から6mass%まで2mass%ごととし、Mo添加量0mass%の組成がTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si合金、Mo添加量6mass%の組成がTi-6Al-2Sn-4Zr-6Mo合金となる。

混合粉末と表2に示す組成のバインダ⁴⁾を体積比65:35の割合で加圧式ニーダ(株)モリヤマ:D1-5型)を用いて加熱混練し、コンパウンドを作製した。混練温度は443K、混練時間は8.1ksとした。コンパウンドは冷却後、ウィレー式粉砕機(株)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、呼び寸法1.7mmの篩で微細な粉砕粉を篩い分けることにより、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、小型型射出成形機(日精樹脂

工業(株):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。成形条件は材料温度443K、金型温度323K、射出圧力130MPa、射出速度11.6cm³/sとした。成形体はn-ヘキサン蒸気を用いて343K×21.6ksの抽出処理を行い、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):PVSGr20/20)を用い、減圧アルゴンガス流中にて加熱脱脂を行い、残りのバインダを除去した後、連続して10⁻²Pa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(10⁻³~10⁻⁴Pa)のまま室温まで炉内で冷却した。ゲッタ材としてスポンジチタン(大阪チタニウムテクノロジー(株):M-100:粒度0.84mm~12.7mm、酸素量0.038%)を用いた。

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

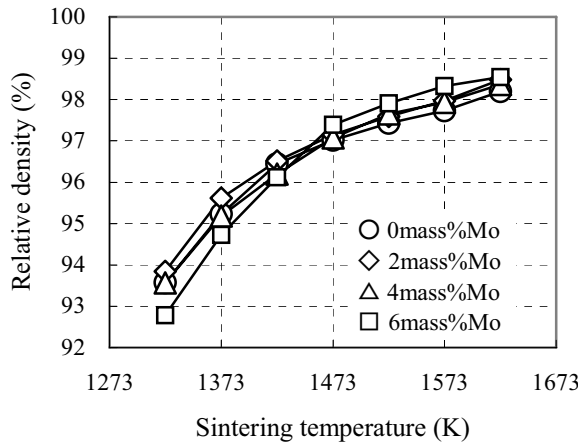


図3 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si 合金成形体の相対密度に及ぼす Mo 添加量と焼結温度の影響

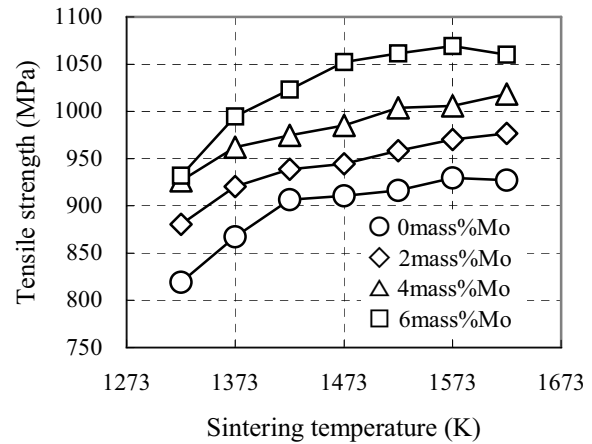


図4 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si 合金成形体の引張強度に及ぼす Mo 添加量と焼結温度の影響

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、Mo および Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si 合金、Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo 合金の密度 (それぞれ 10.22Mg/m^3 、 4.54Mg/m^3 、 4.65Mg/m^3) と、それらから理論密度計算により求めた値 (2mass%Mo: 4.59Mg/m^3 、6mass%Mo: 4.70Mg/m^3) を用い、1 水準 5 本の平均比重から計算により求めた。精密万能材料試験機 (株島津製作所: 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を裁断した試験片について測定を行い、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 Mo 添加量および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、1573K の焼結では 98% を超える高密度の焼結

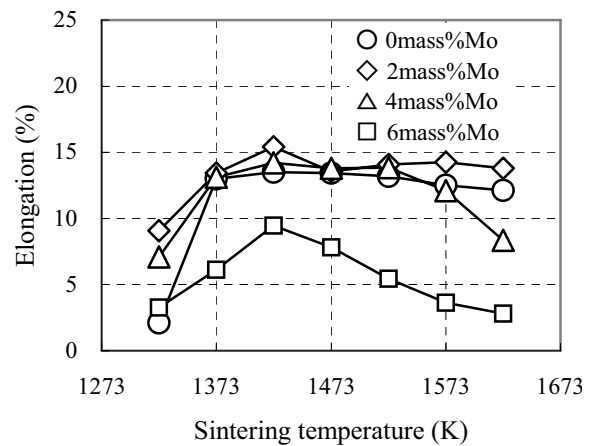


図5 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si 合金成形体の伸びに及ぼす Mo 添加量と焼結温度の影響

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、Mo 添加量による差異は小さいようであり、微細な粉末を用いたことで、焼結体の密度低下を回避できたと考えられる。

図4、図5に引張強度および伸びの Mo 添加量および焼結温度依存性を示す。引張強度は焼結温度の上昇とともに向上しており、Mo 添加量に対しては、2mass%の添加量に対し 50MPa ほどの向上が見られ、4mass%以上の Mo 添加量で 1000MPa を超える非常に高い値を示した。引張強度の焼結温度依存性は、後述する酸素量の影響もさることながら、密度の向上によるものと考えられる。一方、伸びは 1373K 以上の焼結温度で 4mass%の Mo 添加量までは 14%程度 の良好な値を示しているが、Mo 添加量が 6mass% ではないずれの焼結温度でも 10%に満たず、また、

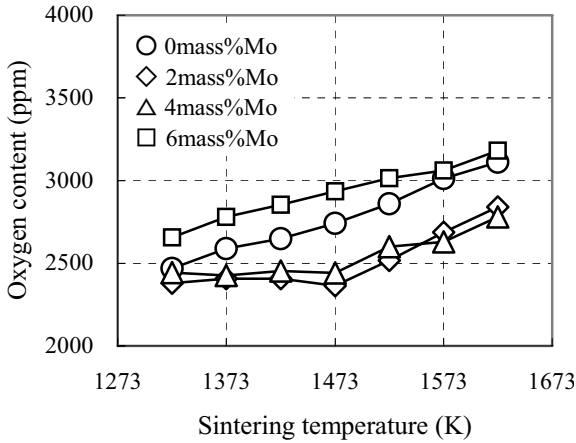


図6 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si 合金成形体の酸素量に及ぼす Mo 添加量と焼結温度の影響

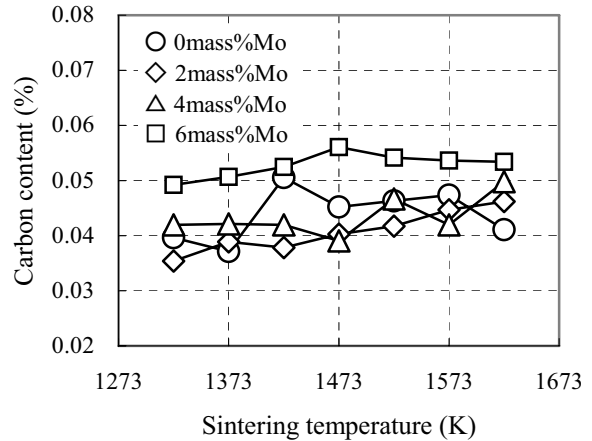


図7 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si 合金成形体の炭素量に及ぼす Mo 添加量と焼結温度の影響

4mass%の Mo 添加量でも 1573K 以上で漸減傾向にある。

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増加する傾向にあるが、おおよそ 3000ppm 以下に抑えられており、引張強度の向上に影響を及ぼしていることは考えられるが¹⁾、伸びに大きな影響を及ぼすレベルにはない³⁾。Mo 添加量に対しては明確な傾向が見られず、先に Mo 添加量 2mass%と 4mass%、その後 0mass%と 6mass%を試料調整したことから、混練時あるいは焼結時期におけるばらつきと考える。炭素量については、焼結温度、Mo 添加量によらず 0.04%~0.05%と低いレベルにある。

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いた。

焼結体のマイ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 $\alpha + \beta$ 組織を呈している。針状組織は Mo 添加量の増加とともに細くなり、微細化していることがわかる。また、針状組織の微細化に伴い、変態する前の β 結晶粒、いわゆる旧 β 粒の粒界に析出する α が明瞭に観察されるようになる(写真中に環状の白線として見られる)。この旧 β 粒は、焼結温度の上昇とともに粗大化しており、1573K の焼結では 100 μ m 以上に成長していたことが分かる。以上のことから、Mo 添加量の増加とともに引張強度が向上したのは、金属組織の微細化が強く影響したものと考えられる³⁾。

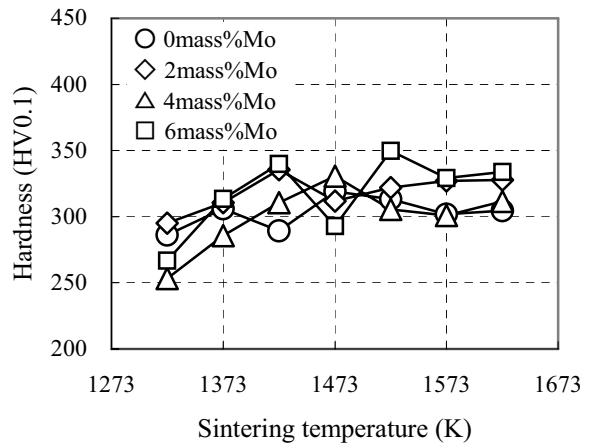


図8 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si 合金成形体の硬さに及ぼす Mo 添加量と焼結温度の影響

1373K で焼結された焼結体について、Al および Mo の濃度分布を測定した結果を図10に示す。 α 安定化元素の Al は図9に示した組織写真の明部に当たる α 相と、 β 安定化元素の 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。Sn、Zr は中性元素であり、全体に均一に分布していることを確認している。1373K の焼結でも、Mo 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。

以上の結果から、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si 合金に Mo を添加することで、Ti-6Al-4V 合金と同様に金属組織が微細化され、最終的に 4mass%の Mo 添加量、すなわち Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo 合金となる組成におい

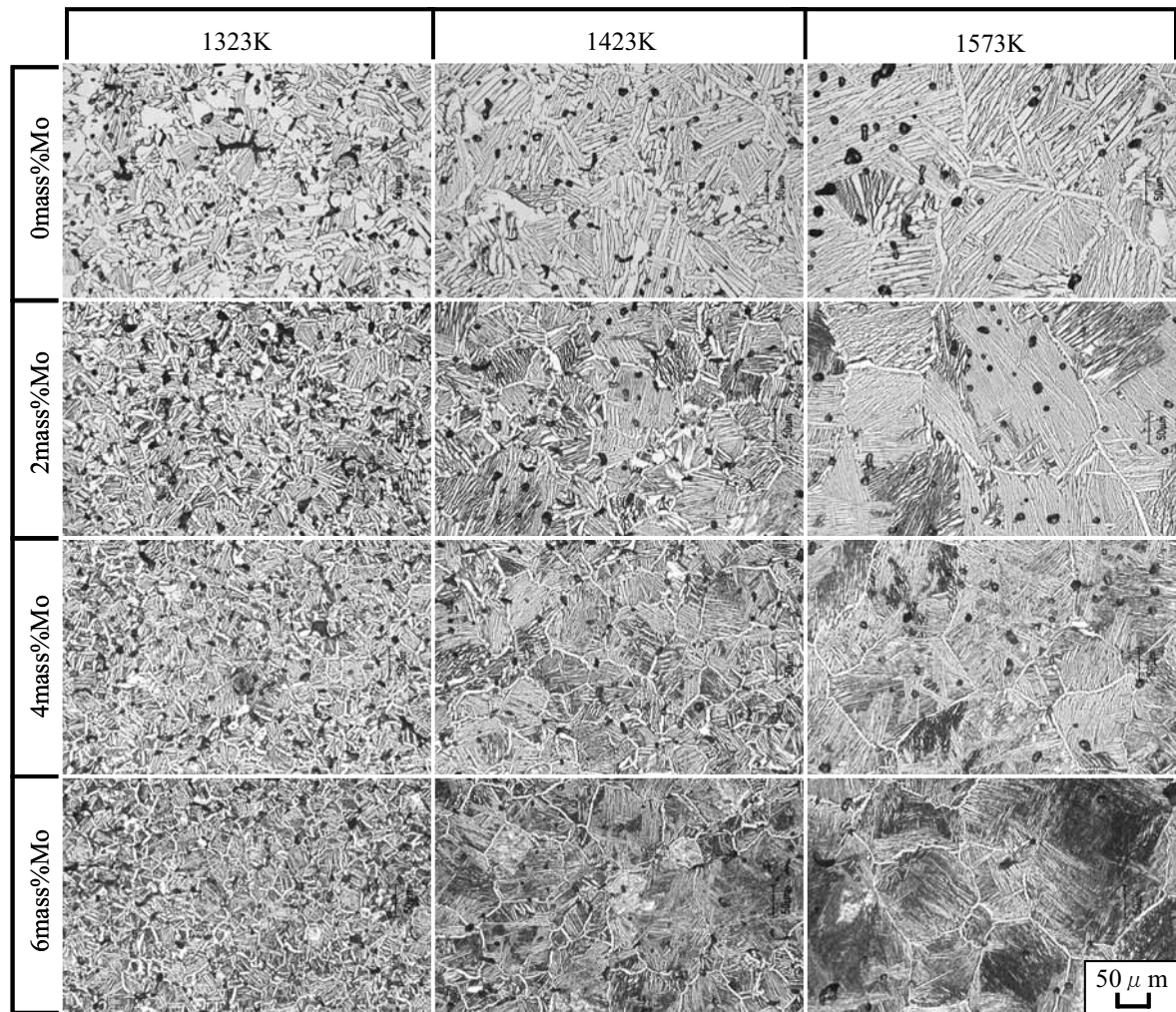


図9 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si 合金成形体の金属組織に及ぼす Mo 添加量と焼結温度の影響

て、1523K×14.4ks の焼結により、引張強度 1000MPa、伸び 13.8%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、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si 合金に Mo 添加を試み、Mo 添加量、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。

Mo 添加により焼結体の金属組織が微細化し、引張強度が向上することが分かった。しかしながら、6mass%の Mo 添加では、強度は向上するものの、伸びが 10%を下回るレベルまで低下してしまうことが分かった。結果として、4mass%の Mo 添加量、つまりは Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo 合金の組成とし、1523K×14.4ks の焼結を行うことで、引張強度 1000MPa、伸

び 13.8%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、今回よりも長時間、1473K×28.8ks の焼結で、焼結体の酸素量が 3000ppm と高い値であった、Ti-6Al-4V 合金に 4mass%の Mo を添加した結果³⁾と比較して、伸びが同程度で、引張強度は 30MPa 高い値であることから、同レベルの焼結体が得られれば、さらに高い強度を示すことが予測される。

参考文献

- 1) 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)
- 2) 伊藤芳典他 : MIM による near- α 型 Ti 合金の創製, 粉体および粉末冶金, 52, 43-48 (2005)

製, 粉体および粉末冶金, 52, 43-48 (2005)

- 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: 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)

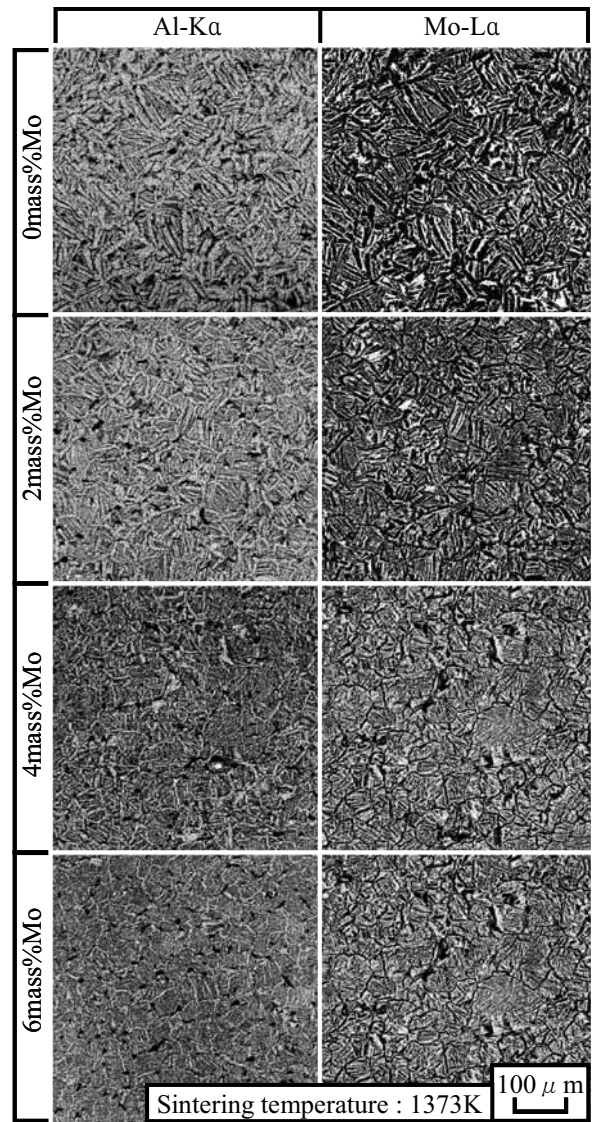


図10 Mo 添加した Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si 合金焼結体の Al-K α および Mo-L α 特性 X 線像