

Y₂O₃焼結敷板の再利用方法によるTi合金MIM焼結体への影響

機械材料科 材料スタッフ 植松俊明 伊藤芳典

Reuse Effect of Y₂O₃ Substrate for Sintering on Properties of Injection Molded Ti Alloys

Toshiaki Uematsu and Yoshinori Itoh

Ti and its alloys show excellent properties of lightweight, high strength and corrosion resistance, etc. Since Ti is very active element at high temperature, the mechanical properties may be come poor due to the oxygen and carbon contamination caused by deoxidization of substrate at high temperature and long time sintering. But, to improve mechanical properties of injection molded Ti compact, then it is required high temperature and long time sintering to obtain high density compacts. Therefore, Y₂O₃ substrate for sintering, is chemically stable on high temperature though very expensive, must be used. This study is aimed at lowering substrate cost, the reuse effect of substrate for sintering made of Y₂O₃ on the mechanical properties for injection molded Ti and Ti-6Al-4V alloy compact was investigated using 3 types of reuse methods such as non treatment, pre-treatment (baked in vacuum) and pre- and post-treatment (baked in air). The substrate was used repeatedly until 4 times at 1523K×28.8ks.

Y₂O₃ substrate after sintering was covered with low valence oxide of Ti. When the number of reuse was increased, the mechanical properties of sintered compact on non treatment and pre-treatment substrate was more excellent than that on substrate post-treatment. As a result, non post-treatment substrate used repeatedly until 4 times to sinter at high temperature and long time hardly affect various properties of injection molded Ti and Ti-6Al-4V alloy compact.

1. 緒言

TiおよびTi合金は軽量かつ高強度であり、耐食性や生体適合性に優れていることから、輸送機器分野や医療分野など、様々な分野で利用が期待されている材料の1つであるが、材料コストが高いことや、機械加工性に劣ることが難点となっている。そこで、Ti製部品の普及のためには、部品を安価で容易に作製できる手段が必要である。

一方、金属粉末射出成形法（MIM）は金属粉末とバインダからなるコンパウンドを用いて射出成形機で成形体を作製し、バインダを除去（脱脂）した後、焼結を行うことで三次元複雑精密部品を大量に製造できる技術であり、Tiなどの加工性に劣る金属であってもニアネットシェイプの焼結体を得ることができるため、加工費を抑えることが期待できる。さらに、プロセスコストを考え、得られた焼結体に熱処理などの後加工することなく使用することがで

きればより低コストとなる。そのためには、部品の要求に耐えうる高密度で高強度の焼結体を得る必要がある、高温長時間の焼結を行うことが必要である。

しかし、Tiは高温で活性な金属であるため、焼結敷板（以下、敷板）の種類によって焼結体に酸素や炭素が侵入し、焼結体の伸びを低下させることがある^{1,2)}。これまでの研究で、十分な伸びを確保するためには焼結体の酸素量の制御が重要であり、Y₂O₃製の敷板を用いれば高温長時間の焼結条件でも良好な機械的特性の焼結体を得ることができることはわかっている²⁾が、Y₂O₃は他の敷板と比べ、材

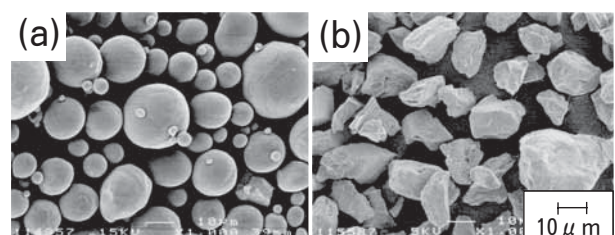


図1 純Ti粉末(a)およびAl-V合金粉末(b)

表1 純Ti粉末およびAl-V合金粉末の化学成分

(mass%)	Fe	Al	V	O	C	Si	N	H
Ti	0.044	—	—	0.14	0.008	—	0.007	0.05
60Al-40V	0.33	Bal.	39.7	0.2	0.01	0.12	—	—

料費が高くなる。

そこで、本研究では材料コストの低減を目的とし、敷板の再利用方法によるTi合金焼結体に及ぼす影響を調べた。

2. 実験方法

2.1 原料粉末およびバインダ

原料粉末には図1に示すガスアトマイズ法により製造された球状の純Ti粉末（(株)大阪チタニウムテクノロジーズ：TILOP-45）と粉砕法により製造された角張った不規則な形状の60Al-40V合金粉末（日本電工(株)：VAL-3）を用いた。両粉末とも粒度は45μm以下で、化学成分は表1に示す。バインダはポリプロピレン：アクリル樹脂：パラフィンワックス：ステアリン酸=30：40：29：1（mass%）の組成のものを用い、金属粉末とバインダの比は体積比で65：35とした。

2.2 混合・混練・粉砕

純Ti粉末と60Al-40V合金粉末は重量比で90：10になるように秤量し、金属粉末のみを2Lのポリびんに入れ、金属粉末の酸化を抑えるために内部をアルゴンガスで置換し、ボールを入れずに粉末のみでボールミル装置を用いて3.6ks回転混合を行った。混合した粉末とバインダを加圧式ニーダ（(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）を用いて粉砕した。粉砕物は直径9mmのスクリーンを用いて調整し、粉砕後呼び寸法1.7mmのふるいで微細な粉砕物をふるい分けることで直径2～8mmの射出成形用コンパウンドを作製した。

2.3 成形

作製したコンパウンドを用いて小型型射出成形機（日精樹脂工業(株)：ST20S2V）でダンベル型の引張試験片を成形した。

2.4 脱脂・焼結

成形体はヘキサンを用いた溶媒気相脱脂によりバインダの約65%を抽出した。抽出処理は343Kにて21.6ks行った。

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い、残りのバインダを除去した後、連続して10⁻²Pa以下の真空中にて焼結温度1523K×28.8ksの焼結を行った。酸素ゲッタ材としてスポンジTi（(株)大阪チタニウムテクノロジーズ：M-100：粒度0.84～12.7mm、酸素量0.038%）を試験片5本に対して30gをボックスの4辺に配置した。敷板にはY₂O₃（菊水化学工業(株)）を用いた。

2.5 再利用方法

著者らがこれまでにMIMにて多くのTi系合金焼結体を作製してきた中で、高温長時間の焼結条件に

表2 敷板の再利用方法

手法	敷板前処理		焼結	敷板後処理
1	真空中空焼 (1523 K× 7.2ks)	→	真空中 (1523 K× 28.8 ks)	大気中空焼 (1373 K× 7.2 ks)
2	なし	→	真空中 (1523 K× 28.8 ks)	なし
3	真空中空焼 (1523 K× 7.2ks)	→	真空中 (1523 K× 28.8 ks)	なし

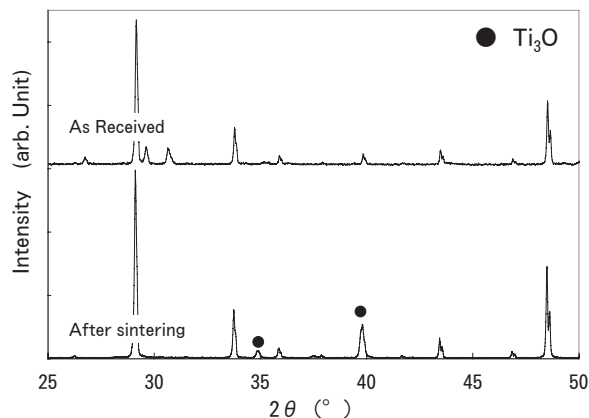


図2 使用前後の敷板表面のX線回折測定
(純Ti焼結体)

てY₂O₃の敷板をそのまま再利用し、純Ti焼結体を作製した際に、焼結炉から取り出した焼結体の外観は未使用の敷板で焼結されたものと比較して大きな差異は見られないものの、焼結体を取り外しにくい状態が発生した。ここで、焼結体の敷板接触面には敷板の成分が含まれた付着物が確認された。また、敷板の表面をX線回折で解析したところ、図2に示すようにTiの低級酸化物で覆われていることがわかった。このようなことから、敷板をそのまま再利用すると焼結体は敷板表面のTiの低級酸化物と反応し、焼結体へ影響を及ぼすことが懸念されるので、本研究では表2に示す3種類の再利用方法にて検討を行った。

手法1は、敷板表面に生成したTi低級酸化物の影響が懸念されるので、焼結に用いた後、後処理として大気中にて空焼を行い、敷板表面を安定な酸化物とした後、再利用した。手法2,3では、焼結後、何も処理を行うことなく焼結に使用し、手法2は、純Ti焼結体の作製と同様、敷板に前処理も後処理も行わない、最も簡易な方法とした。また、敷板の種類によっては前処理を行うことで、焼結体の酸素量を低減できる²⁾ため、手法1,3では、受け取りのままの敷板に含まれる水分、油脂等の不純物、焼結助剤の複合酸化物等を取り除き、焼結体への汚染を防ぐことを目的に前処理（真空中にて空焼き）を行った。各手法とも繰り返し4回まで検討を行った。

2.6 評価

焼結体の評価は、相対密度、焼結体形状（反り）、引張強度、伸び、酸素量、炭素量、硬さ、金属組織

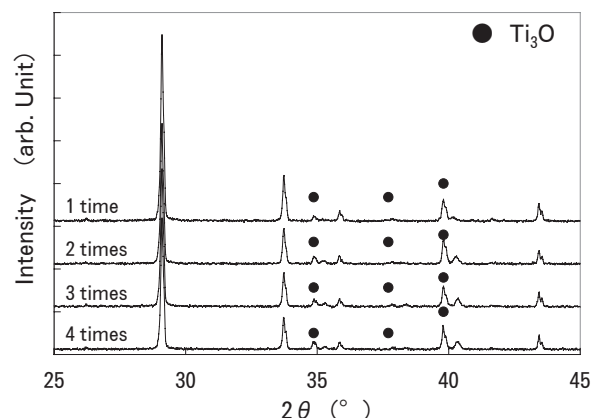


図3 繰り返し使用後の敷板表面のX線回折測定
(Ti合金焼結体)

について行い、堆積物についてはX線回折も行った。相対密度は比重測定装置（㈱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、真密度を4.42Mg/m³として算出した。焼結体形状（反り）はダイヤルゲージを用いて測定した。以上は試験片5本の平均値をとった。引張強度と伸びは万能試験機（㈱島津製作所：AUTOGRAPH AG-25TD）を用いて試験片3本の平均値として求めた。酸素量の測定は酸素・窒素分析装置（㈱堀場製作所：EMGA-520）を用い、助燃材にNiバスケットを使用した。炭素量の測定には炭素・硫黄分析装置（㈱堀場製作所：EMIA-920V）を用い、助燃材に純鉄を加えた。硬さ測定は試験片を樹脂に埋め込み、鏡面研磨後、マイクロビッカース硬度計（㈱アカシ：MVK-H3）を用い、荷重0.98Nにて5点測定し平均をとった。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20sのエッチングを行い、金属顕微鏡（オリンパス㈱：PMG-3）にて観察した。X線回折は強力X線回折装置（㈱リガク：RINT2500/HP）を用いて測定した。

3. 結果

3.1 敷板表面

手法1における敷板の外観は、前処理を行った後も受け取りのままと変わらず白色であるが、焼結に使用すると表面には灰色の堆積物が確認できた。その後、後処理として大気中にて空焼きを行うと堆積物は薄黄色となった。その堆積物は、X線回折測定

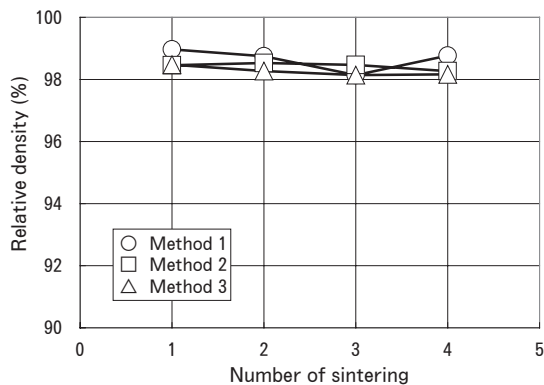


図4 焼結体の相対密度

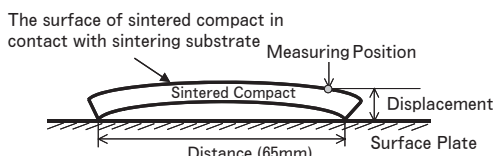


図5 焼結体形状測定方法

結果からTiの低級酸化物からTiO₂およびY₂O₃ (TiO₂)に変化したものであり、敷板表面は安定した酸化物になっていることが確認できた³⁾。しかしながら、使用回数の増加とともに敷板表面での酸素の授受による体積変化が原因でひびや剥離が発生し表面粗さは増大した。一方、手法2では受け取りのままの敷板外観は白色で、焼結に使用すると表面には灰色の堆積物が確認できた。灰色の堆積物は手法1と同様、Tiの低級酸化物であるが、後処理することなく繰り返し使用しても敷板外観には大きな変化は見られない。X線回折では図3で示すように使用回数の増加とともにTiの低級酸化物のピークが大きくなっている。手法3については、手法2と同様で、再利用することで敷板はTiの低級酸化物で覆われた状態となる。よって、手法2,3では成形体はこれらの低級酸化物の上で焼結されたことになる。

3.2 焼結体形状

焼結体の相対密度の結果を図4に示す。相対密度は再利用の手法によらず、敷板の使用回数が増加しても、差異は見られず98%以上の高密度である。このことから、すべての手法で十分に焼結が進んでいることがわかるが、純Ti焼結体を作製した際に焼結体が敷板から取り外しにくい状態になったことから、敷板の表面状態が焼結体と接触している面の収縮に影響を及ぼすことが考えられるので、焼結体の

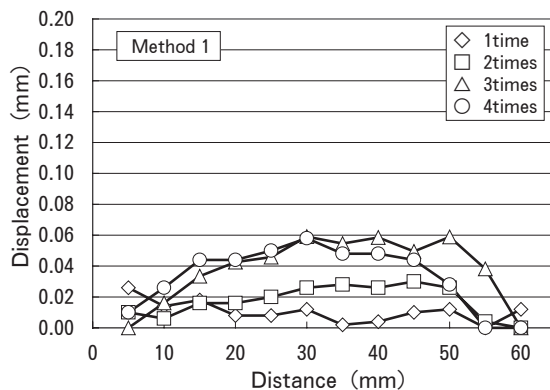


図6 焼結体形状 (手法1)

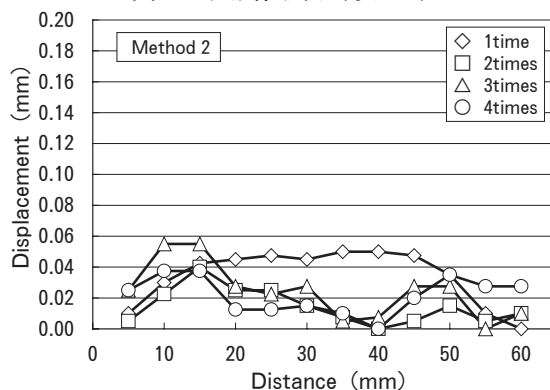


図7 焼結体形状 (手法2)

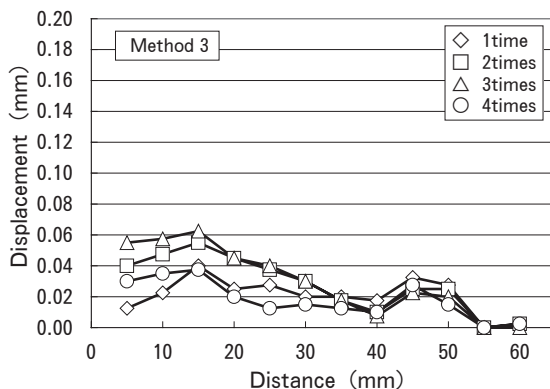


図8 焼結体形状 (手法3)

変形が懸念される。そこで、焼結体の形状測定を行った。形状測定は、図5に示すように焼結体の敷板接触面を上にして、治具にセットし、定盤上でダイヤルゲージを用いて測定した。測定は焼結体の端から5mmの点を1点目とし5mm間隔で60mmまで測定した。変位は測定値の最も低い値を0として表示した。結果を図6～図8に示す。これらの図からすべての手法で変位の最小値と最大値の差は60μm程度である。ただし、手法1では敷板の使用回数が増加するとともに焼結体の変形量は徐々に大きくなるのに対し、手法2では、敷板の使用回数が1回目のとき、上に凸、2回目以降では下に凸となり、2回目以降はほ

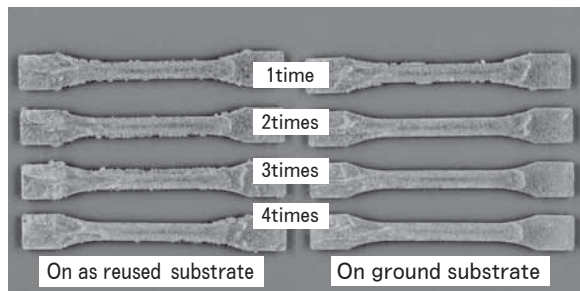


図9 焼結体外観

ば同様の形状、手法3は敷板の使用回数が増加しても同様な形状を示す。これは手法1では、敷板表面が繰り返し使用することで表面粗さが増大し、収縮が阻害されたことで形状に影響を及ぼしたと考えられる。手法2,3では、敷板表面がTiの低級酸化物で覆われても形状に影響を及ぼさないが、前処理を行った方が1回目から形状が安定することを示唆している。また、本論のように Y_2O_3 敷板を高温長時間の焼結条件にて使用する際には、再利用方法によらず焼結体にバリ状の付着物が発生する¹⁾場合がある。この付着物の発生要因としては、真空焼結中に蒸発したTiが敷板上に付着し、再利用する際に成形体中の金属粉末と反応したことで正常な収縮を行えないことや、未使用品を使用した場合には敷板の成分が焼結中に活性なTi粉末と反応し、収縮を阻害されたTi粉末がバリ状の付着物となったなどが考えられる。ただし、この付着物は焼結体の機械的特性に影響を及ぼすことはなく、図9に示すように焼結後の敷板をSiC研磨紙などで研磨して再利用することで発生を抑制することができる。

3.3 焼結体の機械的特性

焼結体の硬度は値にばらつきが見られるものの再利用方法によらず、ほぼ等しく300HV程度であった。

次に引張試験の結果を図10、図11に示す。引張強度は手法2,3では、どちらも800MPa程度の値を示し、使用回数が増加してもほぼ等しい値を維持しているが、手法1では使用回数の増加とともに上昇し、使用回数4回目では手法2,3よりも80MPa程度高い値を示す。

伸びは、手法2,3では使用回数が増加しても12%前後の伸びを維持しているが、手法1では使用回

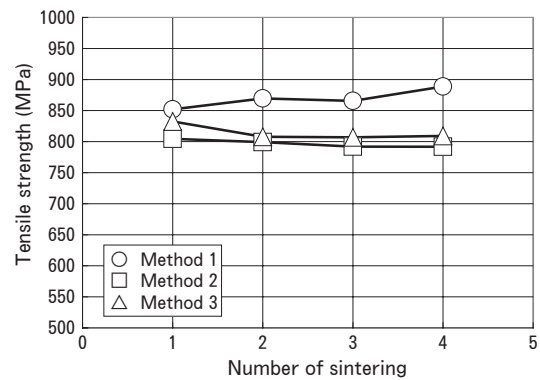


図10 焼結体の引張強度

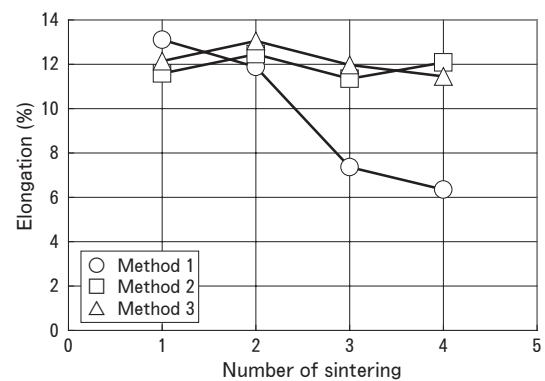


図11 焼結体の伸び

数2回目までは12%程度、それ以降は急激に低下する。ここで、Ti合金焼結体において機械的特性に影響を及ぼす要因として結晶粒の粗大化や焼結体の酸素量、炭素量が挙げられるので、次に焼結体の金属組織を観察した。焼結体の金属組織は、図12に示すように、すべての手法で針状の $\alpha + \beta$ 組織を呈し、手法の違い、敷板の使用回数による金属組織の結晶粒径の差異は見られない。

続いて図13、図14に炭素量・酸素量の結果を示す。炭素量は、すべての手法で、使用回数が増加しても、0.06mass%以下と低い値になっている。また、受け取りのままの敷板では、水分や油脂等の不純物による汚染が懸念されたが、前処理(空焼き)の有無による差異は見られない。酸素量は手法2,3では使用回数が増加しても酸素量は2500ppm以下でほぼ一定の値であるのに対して、手法1では、使用回数が増加とともに酸素量が急激に増加し、3回目には4000ppmに達する。この酸素量の増加はTi酸化物およびTi, Yの複合酸化物が焼結時に分解し、酸素を放出したことによるものと推測される。

これらのことから、 Y_2O_3 の敷板を使用する際に、

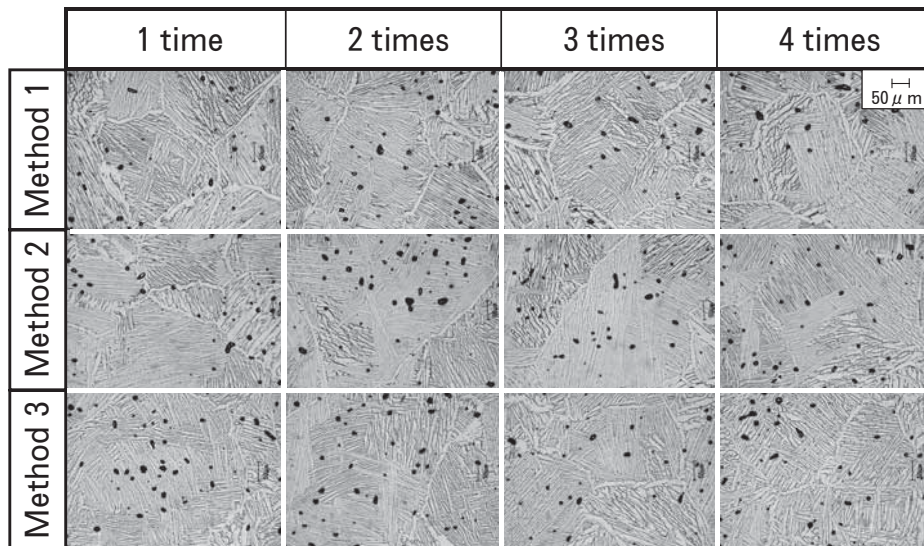


図12 焼結体の金属組織

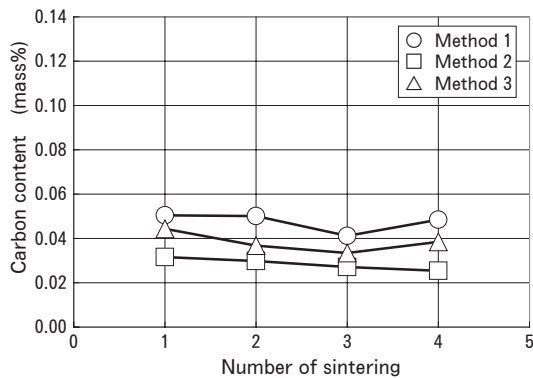


図13 焼結体の炭素量

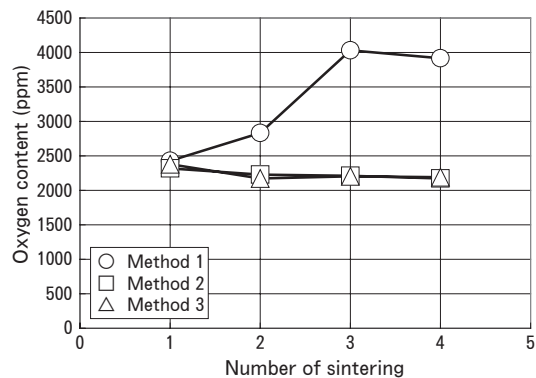


図14 焼結体の酸素量

大気中にて空焼きを行うと焼結体中の酸素量が増加し、固溶強化により強度は向上するものの、4000 ppm程度まで酸素量が増加したことで、伸びの低下を招いたと考える。また、前処理の有無によらず、後処理を行うことなく敷板表面をTi低級酸化物で覆った状態で再利用することで良好な機械的特性の焼結体を得ることができた。

4. 結言

本研究ではコストの低減を目的として、 Y_2O_3 の敷板の再利用方法によるTi合金焼結体に及ぼす影響について検討を行い、以下のことを得た。

- (1) 前処理(真空中にて空焼き)の有無によらず、焼結後、後処理(大気中にて空焼き)を施すことなく再利用すれば4回繰り返し使用しても焼結体の機械的的特性に変化は見られない。
- (2) 敷板を再利用する際に後処理を行うと敷板表面の粗さが増大し、焼結体形状に影響を及ぼす。また、

焼結体の酸素量が増加することで伸びが低下する。
 (3) 焼結体に発生したバリ状の付着物は焼結体の機械的的特性に影響を及ぼさない。また、焼結後の敷板を研磨すれば付着物の発生は抑制できる。

参考文献

- 1) 伊藤芳典他：静岡県浜松工業技術センター研究報告, 12, 5-10(2002)
- 2) 植松俊明他：MIM Ti-6Al-4V合金における焼結敷板の機械的的特性に及ぼす影響, 粉体および粉末冶金, 53(9), 755-759(2006)
- 3) 植松俊明他：静岡県浜松工業技術センター研究報告, 16, 39-44(2006)