

粉末冶金製チタン合金製品の低コスト製造技術の開発

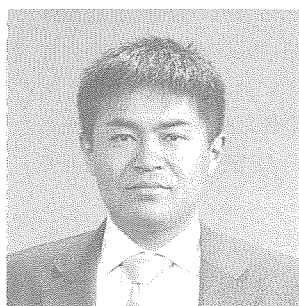
Development of Low Cost Powder Metallurgy Process of Titanium Alloy Products



藤 井 秀 樹^{*(1)}
Hideki FUJII



藤 澤 和 郎^{*(2)}
Kazuo FUJISAWA



高 橋 一 浩^{*(3)}
Kazuhiro TAKAHASHI



山 崎 達 夫^{*(4)}
Tatsuo YAMAZAKI

抄 録

素粉末混合法によるチタン合金製品製造工程の低コスト化を種々の角度から検討した。冷間静水圧成型にかかるコストは、従来のゴム製モールドに代わりプラスチック製の使い切り型モールドを採用することにより大幅に低減することができる。原料粉末の粒度分布を最適化し、更に微量の B_4C や Y_2O_3 の添加方法を工夫することにより、酸素含有量を大幅に上昇させることなく、99.5%以上の高い相対密度と微細組織からなる製品を焼結のまま得ることができる。その結果、熱間静水圧成型を行わずとも、これに匹敵する機械的性質を焼結のまま達成できた。また、低コストのTi-Fe-Al系合金成分や切削加工コストの低減策も検討した。

Abstract

Methods to reduce production cost of titanium alloy products by blended elemental powder metallurgy were investigated from the various viewpoints. The cost for Cold Isostatic Pressing can be considerably reduced by replacing the conventional rubber mold to one-time use type mold made of thermoplastic resin. Optimization of powder size distribution and an addition of small amount of B_4C or Y_2O_3 with devised means make it possible to achieve both high density ratio of more than 99.5% and refined microstructures in an as-sintered condition without detrimental increase of oxygen content, resulting in excellent mechanical properties competitive to those of Hot Isostatic Pressed materials. Furthermore, low cost Ti-Fe-Al based alloys and the reduction of machining cost were also discussed.

1. 緒 言

チタン合金は軽量、高強度の特徴を活かすべく、宇宙・航空機分野を中心に多用されてきた材料であるが、近年では、その魅力ある特性を自動車部品などのいわゆる民生品へも活用しようとする動きが盛んとなっている。しかし、鋼などの現行材料に比べて著しく高い製造コストが、上記民生品への適用を大きく妨げており、チタン合金が民生品に大量に使用されるようになるには大幅な製造コストの低減が必要である。チタン合金の製造コストが高い理由として、精錬、溶解などの上工程にかかるコストが高いことに加え、難加工性及び難被削性に起因した下工程にかかるコスト及び低歩留りを挙げることができる。

その解決手段として各種Near Net Shape技術によるチタン合金部品の製造が種々検討されてきたが、粉末冶金法も有力な方法の一つである。特に、純チタン粉末と合金元素添加用粉末を所定の割合で混合しこれをモールドに充填後室温で圧粉成形し、更にこれを焼結(目的によっては更に熱間静水圧成形(HIP)処理を行う)する“素粉末混合法”は、成形時には軟質の純チタン粉末が大部分を占めるため比較的高精度の圧粉成形体を得ることができ、また焼結時に合金化を同時に行うことができるなど、比較的低コストな方法である。しかし民生品に大量供給できるようになるには、更に大胆なコスト低減技術の開発が必要である。

本報では、上記背景のもと、筆者らがこの素粉末混合法に対して種々の角度から製造コスト低減の可能性を検討した結果の一部を紹介

*⁽¹⁾ 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部 主任研究員 工博
千葉県富津市新富20-1 ☎293-8511 ☎0439-80-2278

*⁽²⁾ チタン事業部 マネジャー

*⁽³⁾ 光技術研究部 主任研究員

*⁽⁴⁾ 大阪支店 チタングループ マネジャー

介する。なお、本研究開発は、原料となるチタン粉末として水素化脱水素法 (HDH) により製造した極低塩素チタン粉末の使用を基本としている。1980年代には、ハンター法 (Na還元法) によりスポンジチタンを製造する際に生成する副産物のハンター法スポンジファイン (HSF) が多用されてきた。この粉末は高品質かつ安価であるが、当時チタンの製錬法としてハンター法を採用していたのはわずか3社であり²⁾、これらも撤退もしくはクロル法 (Mg還元法) に転換することが予想され、将来的にはHSFの供給が枯渇することが現実視されていた。

このように供給僅少なHSFを利用することは非常に難しいと考えたため、HSFの使用は当初より除外した。一方、安定供給が期待できるHDH粉末の高品質化³⁾、低コスト化^{4,5)}についても、筆者らを始めとして種々検討されており、参考文献5)にはその一部が紹介されているので参照されたい。

また、成形及び焼結は、特に断らない限り、冷間静水圧成型 (CIP) は480MPaで、真空焼結は1 250℃、2 hの条件で行っており、一部の試料に対して行った熱間静水圧成型 (HIP) 処理は、900℃、110MPaの条件で行った。

2. 低コストCIP成形用モールド

チタン合金の素粉末混合法では、特に比較的大型の製品に対してはCIPを圧粉成形に用いることが多い。しかしCIP成形では以下に述べるような問題があり、製品形状によっては先に述べたチタン粉末に次ぐ製造コスト上昇要因となる場合がある。

すなわち、チタンのCIP成形では、通常ゴム製モールドが用いられるが、材質や肉厚によっては、成形時に圧粉成形体表面にモールドを噛み込むことがある。この噛み込みはモールドの寿命を著しく低下させ (繰り返し使用回数を大幅に減少させ)、そのため焼結製品の製造コストが増大する。また離型時に成形体を破損したり表面粗度を粗くするなどの問題も生ずる。更に、焼結前に噛み込んだゴムを十分除去しておかないと、焼結時に材料を汚染し機械的性質が低下する恐れもある。

また、例えばダンベルのような製品形状の場合、一体型のモールドでは、成形後のモールドのスプリングバックで成形体が破損したり離型が困難になる場合がある。このような場合、モールドを複数に分割しこれを貼り合わせたモールドを使用し、成形後に再分割すると同時に成形体を取り出す方法が考えられるが、精度の高い貼り合わせには時間がかかり生産性が著しく低くなる。また接着剤によるゴムモールドの劣化も懸念され、これらが結局コスト増となって跳ね返ってくる。

これら問題点を一挙に解決する方法として、熱可塑性プラスチックの適用を検討した。写真1はポリスチレン製の乳酸飲料容器にチタン粉末を充填し圧粉成形したものである。成形体の密度はゴム製モールドを使用した単純形状品と全く同じで、モールドの噛み込みもなく、ゴム製モールドに比べて格段に平滑な表面の成形体を得られた。離型もガラス転移点 (約100~150℃) 以上に加熱しプラスチックを軟化させることにより、容易に行うことができる。

また離型時には、ゴムモールドのような除荷後のスプリングバックもないので、モールドを分割する必要もなく一体のモールドとして使用可能である。もちろん、プラスチックモールドは一回限りの使い切りモールドであるが、ブロー成形など既存のプラスチック製品量産成形技術を活用することにより、分割型のゴム製モールドを

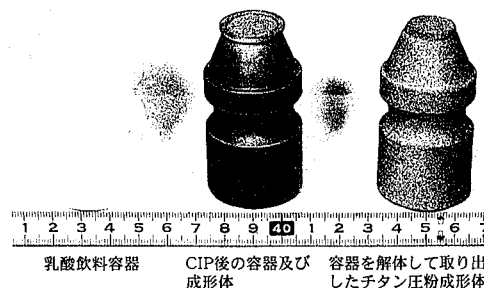


写真1 乳酸飲料容器 (ポリスチレン製) を用いてCIP成形したチタン圧粉成形体

複数回使用する場合に較べると量産焼結品1個当たりの製造コストは著しく低減される。

写真1のような比較的単純な小型部品の場合、何ら問題なく圧粉成形体を得ることができたが、少し長尺の製品になるとプラスチック製モールドの材質や肉厚を上手に選定しなければ、長手方向の成形が不十分となる場合がある。しかし、プラスチックの成分や材質を上手に選定すれば、例えば、自動車エンジンのコンロッドのような比較的大型の製品も十分成形可能である。

3. 高焼結密度化技術

高疲労特性が要求される製品では、焼結後更にHIP処理を行い、相対密度をほぼ100%にまで高めておくことがある。このHIP処理は近年では一度に大量の処理が可能になりつつあり、製品1個当たりのコストはかなり低下してきているが、焼結品の製造コストに占める割合は依然として高く、チタン粉末及びCIP用モールドに次ぐ高コスト要因である。すなわち、焼結のままで高焼結密度、高疲労特性が得られればこれもコスト低減に寄与するところ大である。

焼結のままで高い機械的性質を得るためには、酸素濃度を機械的性質を劣化させる上限値⁶⁾以下に抑制しつつ高焼結密度化を達成しなくてはならない。また、焼結密度の上昇にともなってβ粒界をピンギングしていたボアが減少するためβ粒の粗大化が発生するが、この組織粗大化も防止し可能ならば組織微細化をも同時に達成する必要がある。この難題に対し、筆者らは使用粉末の粒度分布調整及び溶製材や合金粉末法で粒成長抑制効果が報告されているY₂O₃及びTiBの微量添加^{7,8)}を試みた。

図1は、篩寸法150μm以下の極低塩素HDH粉末と同45μm以下の60Al40V母合金粉末をTi-6Al-4Vの組成になるよう混合し、CIP、焼結により約15mm径、150mm長さの円柱状試験片とし、使用粉末粒度の焼結密度に及ぼす影響を評価した結果である。当然

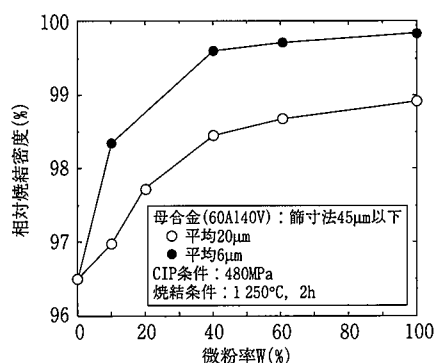


図1 Ti-6Al-4Vの焼結密度に及ぼす原料粉末粒度分布の影響

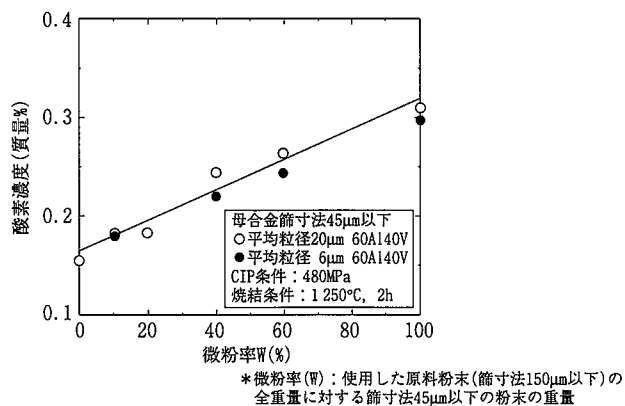


図2 Ti-6Al-4V焼結材の酸素含有量に及ぼす原料粉末粒度分布の影響

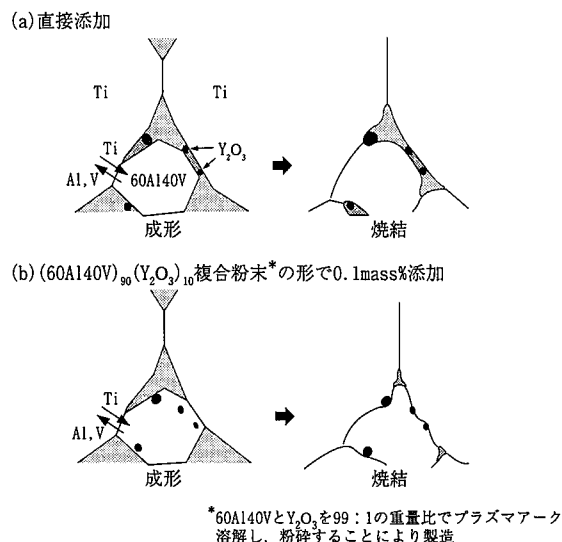
のことではあるが、微細粉末を使用するほど焼結密度は高くなっている。しかし篩寸法45 μm以下の粉末の割合が40%を越えると微細粉末の割合に対する焼結密度の増加率は急激に小さくなり、約6 μmの母合金粉末を使用すれば微粉使用率40%でも99.5%以上の高密度が焼結のままで得られている。

このときの焼結品の酸素濃度は、図2に示すように40%の微粉使用率では0.24mass%であり、微粉使用率10% (母合金のみ微粉) に比べて0.07mass%高い程度であった。この程度の酸素濃度であれば、焼結体の酸素濃度は多少高酸素の粉末が混在したとしても0.3mass%以下の許容範囲には十分抑制することができる。ただし、ここで用いた6 μmの微細母合金粉末は、チタン粉末の粒径に比して著しく小さく、均質な材質を得るには、これら粉末を直接V型混合ミルなどの粗い混合法で処理するのではなく、メカニカルアロイング的手法で軽く処理するなどの均一混合処理を行うことが望ましい。

以上のように使用粉末の粒度分布を調整することにより、HDH粉末であっても許容できる酸素濃度で相対密度99.5%以上の焼結チタン合金を得ることができた。しかしこれにともなって、微粉率10% (母合金のみ篩寸法45 μm以下) の場合100 μm程度であったβ粒径が約300 μmにまで粗大化してしまった。この組織粗大化を防止する方法として、0.1mass%程度のY₂O₃の添加を試みた。

しかし、Y₂O₃ (約2 μm) を母合金及びチタン粉末と直接混合すると、焼結密度の上昇が妨げられ、98.5%程度の密度しか得ることができなかった。すなわちY₂O₃添加は焼結の進行を阻害することが分かった。これは、Y₂O₃粒子が焼結工程においてチタン及び母合金粉末の表面移動を阻害するため引き起こされた現象と考えられたので、これを避けるために母合金とその約1%の重量のY₂O₃を溶解し、これを粉砕することにより、60Al40V中にY₂O₃が分散した複合粉末を作製し、母合金粉末として使用した。この場合、図3に示すように、Y₂O₃粒子は既に粉末内に取り込まれているので表面現象には関与せず、表面移動は阻害されない。そのためβ粒界移動のみが抑制されることが期待される。実際、この複合粉末 (粒径6 μm) を用いると、99.5%の高い焼結密度と150 μm程度の比較的微細なβ粒径からなる材料を製造することができた。

次に、TiBによる粒成長抑制を試みたが、このために添加するほう素化合物は、価格、粉碎性などを総合的に勘案し、B₄Cを選定した。B₄C添加の目的はβ粒成長の抑制であるので、できるだけ多数の粒子を均質に分散させる必要がある。そこでB₄Cも約5 μmにまで微粉碎したものを使用した。このB₄Cは焼結時にTiと反応しTiB


 図3 Y₂O₃ (2 μm) を直接添加、(60Al40V)₉₀(Y₂O₃)₁₀複合粉末の形で0.1mass%添加したTi-6Al-4Vの推定焼結機構

を合成する一方、Cはチタン合金中に固溶する。しかし、0.1mass%程度のB₄C添加ではC濃度の上昇率は高々0.02mass%であり、機械的性質に悪影響を与えるほどではない。

またY₂O₃と異なり焼結工程に直接関与するため、チタン粉末の表面移動を妨げることもなく、焼結密度も低下しない。むしろ、TiB合成反応時の局所的発熱により焼結の進行を助長する可能性すら考えられる。実際、母合金粉末 (6 μm)、篩寸法45 μm以下チタン粉末、同45~150 μmチタン粉末を10:30:60の質量比で、更に0.1mass%のB₄C (5 μm) を混合し、CIP、焼結したTi-6Al-4V (15mm径、150mm長さ) では99.7%の高い相対密度が得られた。

このTiBを分散させたチタン合金は、写真2に示すように、疲労特性に優れると考えられている等軸組織もかなりの割合で混在していた。この組織写真からは判別しにくい、β単相域から焼入れた試料を用いてβ粒径を測定したところ約60 μmであることが確認された。すなわち、Y₂O₃添加した場合よりも更に微細化しているこ

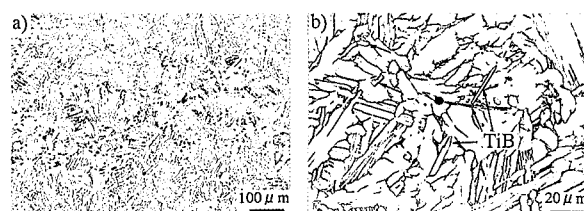

 写真2 B₄Cを0.2mass%添加したTi-6Al-4V焼結材の組織

表1 原料粉末粒度分布調整及び組織制御を施したTi-6Al-4V焼結まま材の引張特性 (CIP: 480MPa, 焼結: 1 250°C, 2h)

		相対 密度 (%)	0.2% 耐力 (MPa)	引張 強さ (MPa)	伸び (%)	絞り (%)	回転曲げ疲労強度 (10 ⁷ サイクル) (MPa)
粒度分布	焼結まま材	96.5	815	919	7.1	10.8	157
制御なし	HIP材	100	862	969	15.1	36.9	392
粒度分布	組織制御なし	99.6	859	976	14.7	35.8	225
制御あり	Y ₂ O ₃ 添加	99.6	911	1 022	11.7	22.7	284
	B ₄ C添加	99.7	977	1 106	12.1	17.7	343

原料粉末の配合は、粒度分布調整なしの場合、Ti (篩寸法45~150 μm) : 60Al40V (45 μm以下、平均20 μm) = 9 : 1、粒度分布調整ありの場合、Ti (45~150 μm、平均80 μm) : Ti (45 μm以下、平均30 μm) : 60Al40V (45 μm以下、平均6 μm) = 60 : 30 : 10、Y₂O₃ (60Al40Vとの複合粉末)、B₄C (平均6 μm) はTi-6Al-4Vに対し、0.1~0.2mass%添加。

とが確認された。等軸組織が一部生成した理由は、TiBが α 相の析出サイトとして作用したためではなく、微細な母相 β 相粒径によるものである。

以上のように、高焼結密度化と組織粗大化防止が達成されたが、これら材料の機械的性質を表1に示す。組織制御された高密度材の引張特性は実用上全く問題のないレベルで、回転曲げ疲労強度(10^7 サイクル)は、HIP処理を行っていないにもかかわらずHIP処理材(392MPa)の90%近い343MPaの高い値が得られた。

4. 廉価成分系

2～3章で紹介した研究内容はTi-6Al-4Vに関するものである。しかし、高々4%の添加とはいえずVは高価な元素であり、これを同じ β 安定化元素でVよりも遙かに安価なFeとすることにより、これまでに紹介してきたコスト低減策に比べるとわずかではあるが、更に製造コストを低減させることが期待される。

このFe含有合金を素粉末冶金法で製造する場合にまず検討すべきことは、合金原料粉末として何を使用するかという問題である。Ti-6Al-4Vを製造する場合、粉碎性に優れた60Al40V母合金を粉碎した粉末を使用することが可能であったが、Ti-Al-Fe系合金を製造する場合、萩原ら⁹⁾が指摘しているように、Fe-Al系粉末は延性があり粉碎性に劣っているため粉末製造が難しい。また、Al、Feの単体金属粉末を使用することは、低融点(Alの場合)に起因した流出孔の生成(低焼結密度)及びTiとの比重差に起因した均一混合の困難さ(偏析)などの問題が生ずるおそれがある。

これに対し、Tiとの二元系粉末は、 Al_3Ti 及びFeTiが粉碎性に優れており、また金属単体よりもチタンの比重に近い偏析の問題もいくらか軽減されるなど利点も多く実用的と思われる。この二元系粉末の使用は、特に小ロット多品種の部品製造に適している。それは、2種類の合金元素添加用粉末の添加量を適宜変えることで種々の合金組成を製造できるからである。一方、量産品に対しては次に述べるTi-Al-Fe三元系粉末を使用するのが便利である。これは脆弱で粉碎しやすい金属間化合物 $Al_{22}Fe_3Ti_8$ 及び $TiAl_2Fe$ を中心とした組成を利用するもので、筆者らが検討した結果、化学量論組成からかなりずれても容易に粉碎することができ、Al、Fe含有量の異なる種々の成分系において合金元素添加用粉末として使用可能であった。詳細は参考文献10)を参照されたい。

さて、上述した二元系及び三元系の合金元素添加用粉末をチタン粉末と混合し、CIP、焼結、HIPしたほぼ100%相対密度を有するTi-Al-Fe三元焼結合金の引張強さを図4に示す。Alが6.5mass%を越えると伸びが10%以下にまで減少するが、それ以下のAl量及び5mass%(本実験の上限値)以下のFe添加合金では延性も十分であり、700～1000MPaの範囲で種々の強度レベルの成分系が明らかになった。特にTi-6Al-4Vと同等またはそれ以上の強度レベルを得るには、Al+Fe=6.5mass%の添加が必要であることが本図に示されている。

さて、このTi-Fe-Al三元焼結合金の特徴の一つとして、強度に対して疲労強度が高いことを挙げることができる。図5は種々の焼結チタン合金HIP材の0.2%耐力と回転曲げ疲労強度の関係を示したものである。Ti-5Al-2.5FeはTi-6Al-4Vよりも約30MPa強度が高いだけであるが、疲労強度は約100MPaも高くなっている。他のFe系合金もV系合金に比して高い疲労強度を有しており、Fe含有合金の疲労強度が高いことが伺える。この理由については、転位組織及

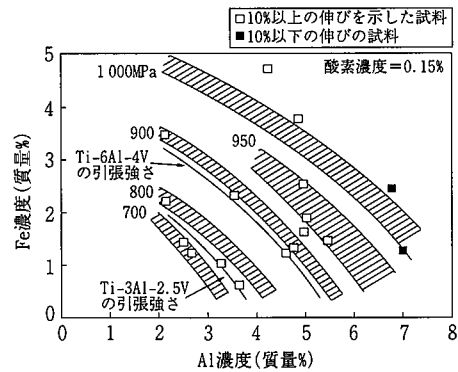


図4 Ti-Al-Fe系三元焼結チタン合金(HIP材)の引張強さ

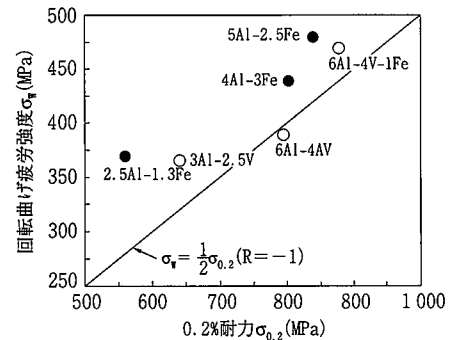


図5 素粉末混合法で製造した種々の焼結チタン合金(HIP材)の0.2%耐力と回転曲げ疲労強度(10^7 回)の関係

び三元系状態図を検討した結果から、Fe及びVの α_2 相(Ti_3Al 相)短範囲秩序相の生成に及ぼす影響とこれに伴うすべりモードの違いに関連していると考えている¹¹⁾。

なお、このTi-Al-Fe系合金は、基本的にはTi-6Al-4Vと同じ $\alpha + \beta$ 二相合金であるが、それは平衡相であるFeTi化合物相の生成が著しく遅いことによるものである。しかしながら高温で長時間使用した場合、FeTi相が出現するので実際の使用に際しては使用限界を十分把握しておくことが必要である。この現象については、別報¹²⁾にて報告しているので参照されたい。

5. 切削加工負荷低減技術

粉末冶金法はNear Net Shape技術の一つであることからとも切削加工量は少ない。しかし、難切削性のチタン合金では多少の切削負荷の低減でも製造コスト低減に及ぼす寄与は小さくない。このような観点から、切削負荷低減策の一例としてドリル加工による孔開け作業の軽減を検討した結果を紹介する。

写真3は、金属細棒を中子としてモールドに挿入し、その中に粉末を充填し、中子とともにCIP成形を行い、その後圧粉成形体を取

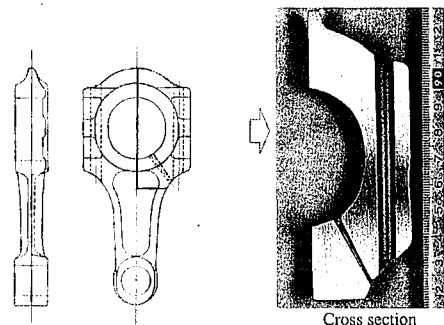


写真3 細孔を付与したTi-6Al-4V製焼結部品の例(自動車エンジン用コンロッドの一部)

り出し、これを焼結した試料(一部)の断面である。自動車用コンロッドを想定した形状で、大端部をつなぐボルト孔及び潤滑油供給用の細孔がすでに開いた状態の焼結体が得られており、後工程でのドリル加工が不要となっている。

ここで中子の材質及び表面に関しては次に述べるような注意が必要である。図9に示した細孔は、大気中で時効処理し、硬化及び酸化皮膜を付与したSUS630を中子として使用することにより付与した例であり、CIP成形後の中子の引き抜きも容易で、焼結品の形状や材質への影響も全く認められなかった。しかし材質によっては、成形時に中子に変形したりチタン粉によるかじりのため、引き抜きができなかったり圧粉体を破損したりする場合も認められた。

6. 結言

チタン合金素粉末混合法の低コスト化技術について種々述べてきたが、このような技術検討が更に進み、近い将来低コストでかつ優れた特性の粉末冶金製チタン合金製品が大量に使用される日が来ることを期待して本報告を終わりとしたい。なお、紙面の都合で本報告に含めることのできなかったいくつかの低コスト化技術については、参考文献5)及び10)に記載されているので参照されたい。

参考文献

- 1) Andersen, P.J., Eloff, P.C. : Powder Metallurgy of Titanium Alloys. Ed.by Froes, F.H., Smugeresky, J.E. AIME, 1980, p.175
- 2) Seagle, S.R., Fisher, R.L. : Proc. 6th World Conference on Titanium. Ed.by Lacombe, P., Tricot, R., Beranger, G. Societe Francaise de Metallurgie, 1988, p.565
- 3) Fukasawa, E., Murayama, R., Kagohashi, W. : Titanium'92 Science and Technology. Ed.by Froes, F.H., Caplin, I.L. TMS, 1993, p.919
- 4) Laughlin, J.P., Dooley, G.J. : Titanium'80 Science and Technology. Ed.by Kimura, H., Izumi, O. AIME, 1980, p.37
- 5) 藤井秀樹, 藤澤和郎: までりあ, 34, 212 (1995)
- 6) Kim, M., Vedula, K., Chen, P.C., Bayer, R. : Progress in Powder Metallurgy, 41, 173 (1985)
- 7) Rath, B.B., MacDonald, B.A., Sastry, S.M.L., Lederich, R.J., O'Neal, J.E., Whitsett, C.R. : ref(4), p.1186
- 8) Naka, S., Octor, H., Marty, M., Khan, T. : ref(2), p.831
- 9) 萩原益夫, 海江田義也, 河部義邦, 三浦伸, 平野忠男, 長崎俊介: 鉄と鋼, 77, 139 (1991)
- 10) Fujii, H., Takahashi, K., Fujisawa, K., Takahisa, N., Yamazaki, T. : Titanium'95 Science and Technology. Ed.by Blenkinsop, P.A., Evans, W.J., Flower, H.M. TIM, 1996, p.2547
- 11) 藤井秀樹, 堀谷貴雄, 山崎達夫, 高橋一浩: 材料とプロセス, 5, 758 (1992)
- 12) Fujii, H., Takahashi, K., Soeda, S., Hanaki, M. : ref(13), p.2539