

素粉末混合法によるチタン粉末冶金合金の製造とその特性

解 説

萩原 益夫*・河部 義邦*

Manufacture and Mechanical Properties of Blended Elemental P/M Titanium Alloys

Masuo HAGIWARA and Yoshikuni KAWABE

1. 緒 言

チタン及びチタン合金は、航空宇宙機器用材料として理想的な特性を有しているが、反面、鍛造、圧延、機械加工等の成形加工性に難点があり、製造コストは、鉄合金、アルミニウム合金と比較して著しく高い。この加工性の悪さに起因した製造コスト高の問題を解決し、用途の拡大を図るために、近年、恒温鍛造、精密鑄造、超塑性成形・拡散接合、粉末冶金等の Near net shape 加工技術が種々試みられている^{1)~3)}。粉末冶金法は、大幅なコスト低減が図れること、及び機械的特性も溶解法合金と比べて何ら遜色のないこと、等から特に注目を集め、ここ数年、米国を中心に活発に実用化研究が行われてきた。チタン合金の粉末冶金には、出発原料として各構成金属粉末を用いる素粉末混合法 (Blended elemental 法) と製品と同一組成の合金粉末を用いる合金粉末法 (Prealloyed 法) 及び超急冷凝固させた合金粉末を用いる超急冷凝固法 (Rapid solidification 法) の3種類に大別できる。合金粉末法は、素粉末混合法に比べてコスト高であるが、大型複雑形状部品の製造には溶解法よりコスト的に有利とされている。また、疲労特性も通常の組織を持つ溶解法合金のデータ幅のほぼ上限に位置していることから、今後は、航空機等の特に疲労特性が問題となる部材に広範囲に使用されよう⁴⁾。超急冷凝固法は、成分元素の均質化、固溶限の拡大、金属組織の超微細化、分散粒子の微細析出等により、通常の溶解法合金よりも格段に優れた機械的特性を持つ新型チタン合金の創製も不可能ではなく、従来技術のブレイクスルーが期待できる新手法である⁵⁾。素粉末混合法は、従来は主として疲労特性が問題とならない部品のみを製造してきた。しかし、近年、極低塩素チタン粉末の製造技術の確立、HIP

(熱間静水圧プレス) 技術の確立等により気孔が全く存在しない製品が製造可能となり、それに伴い、疲労特性も大幅に改善されてきた。また、組織制御を施し金属組織を微細化すれば、疲労特性は溶解法合金のデータ幅の上限値以上に達することも報告されている^{6)~14)}。

このように、チタン粉末冶金はいずれの手法も、コスト及び性能の両面から極めて魅力的な製造手法である。

本稿では、これら手法の中で特に素粉末混合法に焦点を当て、具体的製造法、機械的性質に及ぼす塩素量、酸素量、金属組織の影響、応用面等を、主として、筆者らが今までに得た実験結果を中心に述べてみたい。

2. 製 造 法

本製造法は、Fig. 1(a) に示したように、純チタン粉末と母合金粉末との混合粉末を所定の形状にプレス成形し、次に真空焼結を施して合金化し、最後に HIP 処理を行つて、真空焼結後の合金中に存在する気孔の除去を行う。以下に各製造工程を具体的に説明する。

2.1 原料粉末・混合

スポンジチタンを粉砕して純チタン粉末を製造する。

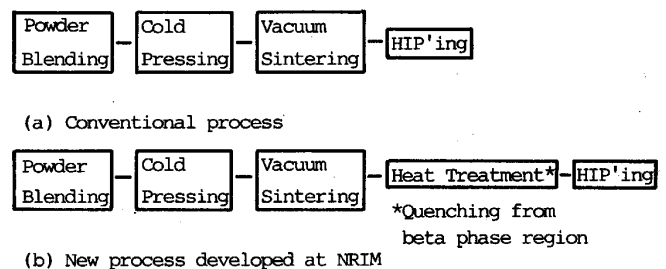


Fig. 1. Processing steps for blended elemental powder compact production.

昭和 63 年 8 月 31 日受付 (Received Aug. 31, 1988) (依頼解説)

* 金属材料技術研究所筑波支所 工博 (Tsukuba Laboratories, National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen Tsukuba 305)

Key words : titanium powder metallurgy ; blended elemental method ; sponge fines ; hydride-dehydride powder ; strength ; ductility ; fatigue properties ; microstructure modification ; application.

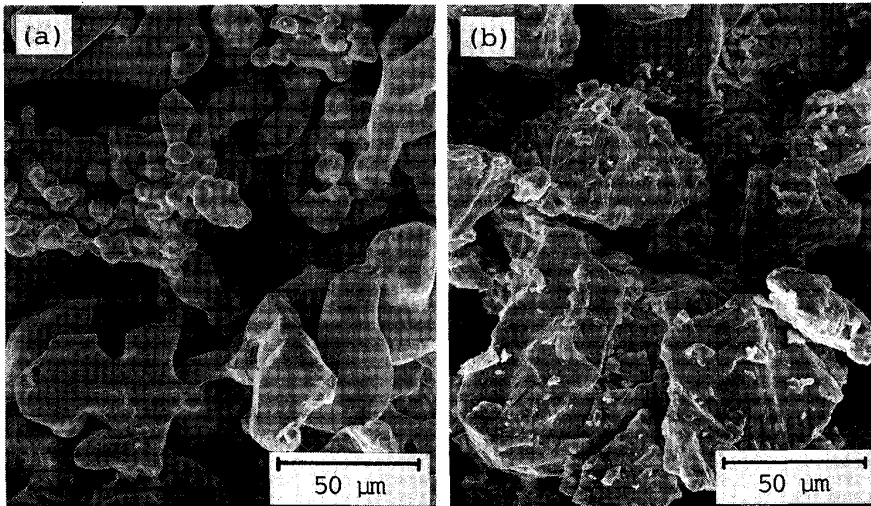


Photo. 1. Scanning electron micrographs of (a) sponge fines and (b) hydride-dehydride (HDH) powder.

Na還元法で製造したスポンジチタンは極めて脆く、単純に粉碎するだけでチタン粉末(スポンジファインと呼ばれる)が得られる。酸素量は1000 ppm前後と低いが塩素量はスポンジチタンと同じく約1100 ppmと高いのが欠点である。Mg還元法で製造したスポンジチタンは非常に硬く粉碎は困難である。そのためいつたん水素化し脆化させ、粉碎後脱水素化処理を行うという方法(HDH法)によりチタン粉末を製造する。処理中に塩素が放出され、粉末中の塩素含有量は300 ppm程度までに低下するが、逆に酸素量は1600~2100 ppmにまで増加してしまう。純チタン粉末のSEM写真をPhoto. 1に示す。スポンジファインは、細長い柱を絡み合わせたような形状を呈しているが、一方、HDH粉末は、四角ばつた破片状となっている。極低塩素チタン粉末は、純チタンのリターン材等を水素化脱水素処理して製造する。いつたん溶解した材料を使用しているため、塩素含有量は10 ppm以下と極めて少ないのが特徴である。純チタン以外の構成金属元素は、母合金粉末の形にして混合する場合が多い。純チタン粉末、母合金粉末とも、その粒度分布、比重はほぼ同程度であるため混合は容易である。パイレックスガラス製V型混合器が主として用いられる。

2.2 プレス成形

機械プレスと冷間静水圧プレス(CIP)の両手法がある。単純形状の小物部品を大量に製造する場合は、機械プレスの方が有利である。しかし機械プレスでは成形体の密度が場所によつて異なり、このような密度の差は真空焼結時に成形体を歪んだ形状にしてしまう。また型からの抜出力も鉄系粉末等に比較して大きく、金型の摩耗も早い。大型複雑形状部品の成形には、全方向からのプレスが可能なCIPが適している。全部分が同一の密度であるため、真空焼結時に形状の歪みは発生しない。またゴム型は何回も使用できる。CIP処理の全工程は15

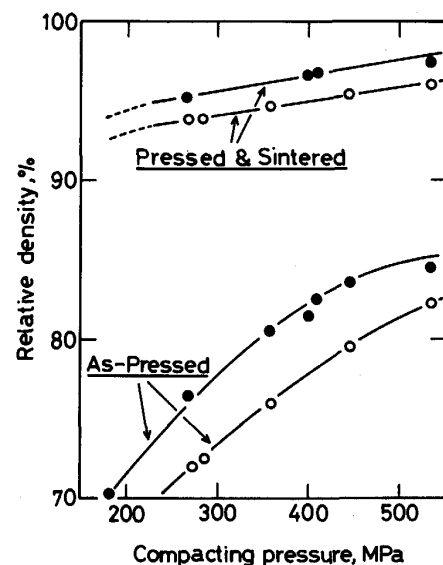


Fig. 2. Effect of compacting pressure on the green density (in the as-pressed condition) and sintered density (in the pressed and sintered condition) of BE Ti-6Al-4V compacts. Two types of titanium powder were used, HDH powder (open marks) and sponge fines (closed marks).

min程度で終了する。スポンジファインとHDH粉末とではプレス成形性が大幅に異なる。Fig. 2に、-100 meshのスポンジファインあるいは低塩素HDHチタン粉末(Cl \approx 310 ppm)と6Al-4V母合金粉末との混合粉末を各圧力で機械プレスし、その後、1573 K、14.4 ksの真空焼結を行つた時のそれぞれの状態における密度比を示す。スポンジファインを使用した場合の方がプレス時(As-pressed)及び真空焼結時(Pressed and sintered)の密度は大幅に高く、例えば535 MPaの圧力でプレスすると、真空焼結後の密度は97%にまで達する。また粉末の粒径、粒度分布を揃えると、密度比は

99% 以上にも達すると報告されている⁴⁾。粉末チタンの形状の差 (Photo. 1) が、このような密度比の差をもたらしたのであろう。

2.3 真空焼結

汚染を防ぐために、0.13 Pa 以下の高真空中で真空焼結する必要がある。合金系によつて焼結条件は異なる。Ti-6 Al-4 V 合金では、1573 K, 10.8~14.4 ks の条件が用いられるが、Mo をたくさん含む Corona 5 (Ti-4.5 Al-5 Mo-1.5 Cr) では、1673 K にまで温度を上げないと母合金粉末は完全に溶け込まない。一方、Fe を含むような合金系では、Ti-6 Al-4 V と比較して 150 K 程度低い温度で均質な合金化が可能である¹⁴⁾。焼結時に存在する気孔が結晶粒界の移動を阻止するため、このような高い温度に長時間保持しても結晶粒の粗大化は起こりにくい。

2.4 HIP 処理

真空焼結合金の密度を更に高めるためには、HIP 処理が必要である。真空焼結後の密度が 95% 以上の場合には、気孔は合金内部で完全に孤立して存在しているため、型に封じることなくそのまま HIP 処理が可能となる。Ti-6 Al-4 V 合金の場合には、1173~1203 K, 100 MPa, 10.8 ks が標準的な HIP 条件である。

3. Ti-6 Al-4 V 合金の機械的特性に及ぼす原料チタン粉末中の塩素の影響

3.1 金属組織

Photo. 2 に、一例として、低塩素 HDH チタン粉末を出発原料として、Fig. 1(a) の従来法を用いて Ti-6 Al-4 V 合金を製造した際の真空焼結のまま、及び HIP 処理後の合金組織を示す。真空焼結合金 (Photo. 2 (a)) においては、最大直径 50 μ m ほどの気孔が多数認められる。これらの気孔には 2 種類あり、一つは内部が

真空の気孔であり、もう一つは、塩化物に起因して生成した気孔である。前者の気孔は HIP 処理により完全に除去することが可能であるが、後者は不可能であり Photo. 2(b) で黒い点として見えるように圧着されることなく合金中にそのまま留まる。これら塩化物は、真空焼結時及び HIP 処理時にガス状態で存在し、またガス内圧が HIP 圧力と釣り合うほど高いために合金中に気孔を残してしまふとされている¹⁶⁾。このように原料チタン粉末中に塩素が含まれている場合には、HIP 処理を行つても溶解法合金と等しい密度の合金、すなわち密度比 100% の合金は得られない。HIP 後の金属組織は、Photo. 2(c) に示したように、粒内の Widmanstätten α 相とマッシュピな α 相とから成り、粗い組織となつている。このような粗い金属組織は、チタン粉末の種類によらず、従来法で製造した場合には必ず形成されてしまう。

3.2 機械的特性

スポンジファイン、低塩素 HDH 粉末及び極低塩素 HDH 粉末の塩素含有量の異なる 3 種類のチタン粉末を原料として、従来法で製造した素粉末混合 Ti-6 Al-4 V 合金の化学分析値を Table 1 に示す。また引張り及び疲労試験結果を Table 2 に、疲労曲線を Fig. 3 に示す。真空焼結のまま、及び HIP 処理後においても、スポンジファインを原料とした方が引張強度及び延性は低い値

Table 1. Chemical analysis of titanium powders and HIP 'ed Ti-6Al-4V compacts (wt%).

	Cl	O
Sponge fines	0.11	0.107
Ti-6Al-4V compact	0.063	0.164
Low Cl HDH powder	0.031	0.160
Ti-6Al-4V compact	0.007	0.242
ELCL HDH powder	<0.001	0.18
Ti-6Al-4V compact	<0.001	0.250

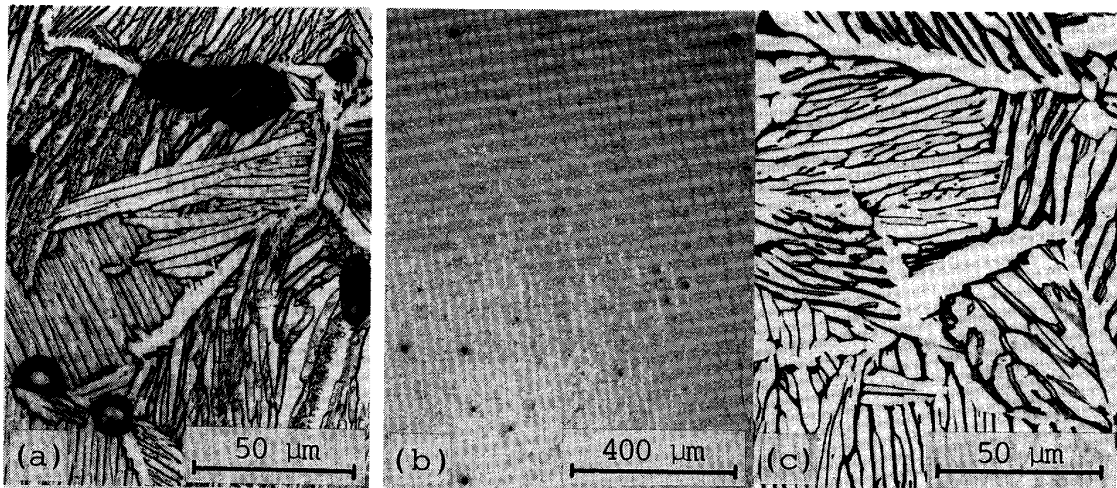


Photo. 2. Microstructure of low chlorine BE Ti-6Al-4V in the (a) As-P & S condition, and (b) and (c) HIP' ed condition.

Table 2. Tensile and fatigue properties of conventional BE Ti-6Al-4V.

	0.2%YS (MPa)	UTS (MPa)	EL (%)	RA (%)	σ_f at 10^7 (MPa)	σ_f /UTS
High Cl Ti-6Al-4V (Cl \approx 630 ppm)	813	892	13	28	314	0.35
Low Cl Ti-6Al-4V (Cl \approx 70 ppm)	882	960	17	35	372	0.39
ELCL Ti-6Al-4V (Cl < 10 ppm)	833	921	14	36	412	0.45

Table 3. Microstructure modification parameters and tensile and fatigue properties of ELCL BE Ti-6Al-4V.

Condition	Processing	Post-HIP heat treatment	0.2%UTS (MPa)	UTS (MPa)	EL (%)	RA (%)	σ_f at 10^7 (MPa)	σ_f /UTS
1 (BUS)	P & S+HIP	1 323 K/0.9 ks/WQ+1 088 K/86.4 ks/AC	921	1 000	9	25	647	0.65
2 (TCT)	P & S+HIP	hydrogenation at 873 K and dehydrogenation at 1 033 K	833	911	13	34	725	0.79
3 (New process)	P & S+HIP	none	862	951	15	42	588	0.62
4	P & S+HIP	1 323 K/0.9 ks/WQ+HIP	872	960	11	27	588	0.61
5	IM wrought	1 323 K/0.9 ks/WQ+HIP	862	970	13	24	598	0.62

P & S=Pressed and sintered (1 573 K/14.4 ks/AC) HIP=1 203 K/10.8 ks/98 MPa HT=1 323 K/0.9 ks/WQ

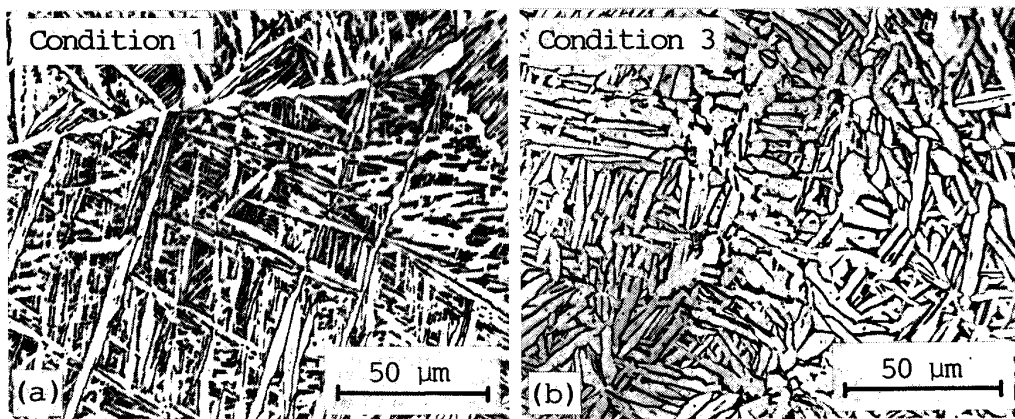


Photo. 3. Microstructure modification of ELCL BE Ti-6Al-4V by (a) BUS treatment; TCT (Condition 2) similar and (b) new BE process developed at NRIM.

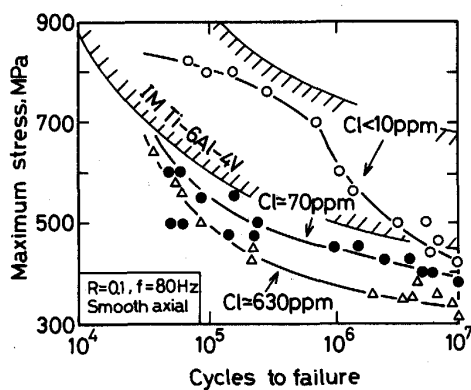


Fig. 3. Effect of chlorine content on the fatigue life curves of conventional BE Ti-6Al-4V.

となつている。この強度差は、合金中の酸素含有量の差に起因したものであろう。

疲労強度は原料チタン粉末の種類に大きく依存して変化し、極低塩素 HDH 粉末を使用して密度比 100% を

達成した場合のみ、特に 10^6 回以下のサイクル域で良好な値を示す。

スポンジファイン及び低塩素 HDH 粉末を使用した場合には、塩化物に起因した気孔が疲労き裂の発生点になってしまうからである。しかしながら極低塩素粉末を使用しても 10^7 回付近の高サイクル疲労強度は他の 2 合金とほぼ同じであり、特性の改善は認められない。この低疲労強度は、Photo. 2(c) に示したように、製造時に形成されたいわゆるコロニー組織と称する粗い金属組織に起因したもので、このような組織においては、コロニーを横切るせん断型の疲労き裂の発生が容易に起こるからである¹⁵⁾。従つて、優れた疲労特性を得るためには、極低塩素粉末を使用すると共に、コロニー組織を消去するような組織制御法を適用することも必要である。

4. 極低塩素チタン合金の組織制御による疲労特性の改善

次の三つの方法が代表的な組織制御法である。これら

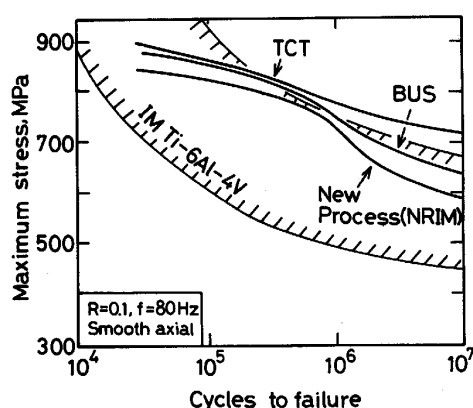


Fig. 4. Fatigue improvement of ELCL BE Ti-6Al-4V by microstructure modifications.

の方法で製造した極低塩素 Ti-6 Al-4 V 合金の金属組織, 引張り及び疲労特性, 疲労曲線を Photo. 3, Table 3, Fig. 4 にそれぞれ示す。

4.1 BUS (Broken Up Structure) 処理¹²⁾

本方法 (Condition 1) は, 後熱処理により金属組織の微細化を図つたものである。まず, 従来法合金を β 単相域から水焼入れして粗い金属組織を消去し, 次いで, α - β 2 相域に保持して微細な 2 相組織に変態させる。

β 相が切断 (Broken up) されたような状態で存在しているのでこの名称が付けられた。本方法では, 密度比 100 % の合金を β 単相域に持ちきたすので β 粒径は数 100 μm 以上に粗大化し, その結果, 焼入れ時には粗いマルテンサイト組織が形成され, また 2 相域に保持した際には非常に細長いアスペクト比の大きい α 相が形成されてしまう (Photo. 3(a))。高サイクル疲労強度は大幅に向上するが, 延性が低いのが欠点である。

4.2 TCT (Thermo-Chemical Treatment) 処理¹³⁾

本方法 (Condition 2) も後熱処理の一種であるが, 水素を一時的に添加し金属組織の微細化に有効に活用している。まず, マルテンサイト組織とした合金に, 873 K で水素を 1.5 wt% ほど添加して水素化物を生成させ, 次に, 1033 K に保持して脱水素処理を行うもので, 水素化物の分解の過程で, Photo. 3(a) と極めて類似した微細組織へと変態する。極低塩素 Ti-6 Al-4 V 合金及び合金粉末法 PREP Ti-6 Al-4 V 合金に本方法を適用した例では⁶⁾, 疲労特性は特に著しく改善され, 全サイクルにわたって BUS 処理材及び溶解法合金のデータ幅の上限値を超えた疲労強度が得られた。

4.3 金材技研が開発した新製造法^{7)~11)14)}

本方法 (Condition 3, Fig. 1(b) 参照) は, 真空焼結合金を β 単相域から焼入れてマルテンサイト組織とし, そののち, HIP 処理を行うもので, アスペクト比の小さい α 相よりなる微細な 2 相組織が得られる (Photo. 3 (b))。本方法では, 真空焼結合金中に存在する気孔が

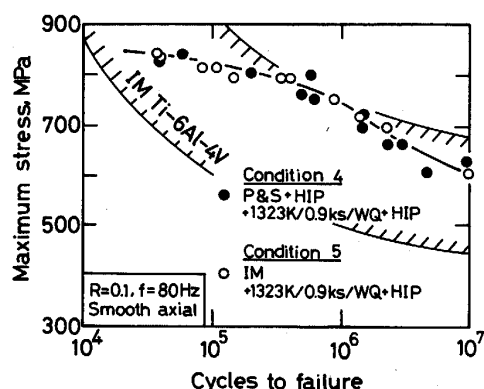


Fig. 5. Comparison of fatigue life curve of ELCL BE Ti-6Al-4V to IM wrought Ti-6Al-4V.

組織の微細化に重要な役割を果たしている。4.1 で示したように密度比 100 % の材料を β 単相域に保持すると結晶粒は著しく粗大化するが, 気孔がある場合には, これら気孔が粒界の移動を阻止するために真空焼結時の粒寸法が維持される。その結果, 水焼入れによつて微細なマルテンサイト組織が得られ, 2 相域に保持した際にはアスペクト比の小さい α 相が形成される。本方法は, 延性及び疲労強度の両者が共に優れた組織制御法である。

新製造法合金に STA (1228 K/3.6 ks/WQ + 813 K/21.6 ks/AC) 処理を施すと, 伸び 10 %, 絞り 27 % の値を保持して, 疲労強度は 700 MPa にまで増加した¹¹⁾。

素粉末混合法では, 原料チタン粉末中の酸素量が多いこと, 真空焼結中に汚染されること等から, Table 1 に示したように合金中の酸素量は約 2500 ppm と溶解法合金と比べて高めである。このような高い酸素量が機械的性質にどのような影響を与えているかを調べるために, 極低塩素 Ti-6 Al-4 V 合金及び溶解法合金 ($O \approx 1300$ ppm) に同一の後熱処理 (1323 K/0.9 ks/WQ + 1203 K/10.8 ks/100 MPa HIP) を施し, 機械試験を行つてみた (それぞれ Condition 4 及び Condition 5)。引張り及び疲労特性 (Table 3), 疲労曲線 (Fig. 5) とともに両者は完全に一致しており, これより, 高めの酸素量は少なくとも引張り及び疲労特性に関しては悪影響を及ぼしていないと理解できよう。

HIP 処理に際しては, HIP 温度が金属組織に, 従つて, 疲労特性に大きな影響を与える。Photo. 4 は, 新製造法 Ti-5 Al-2.5 Fe 合金の金属組織に及ぼす HIP 処理温度の影響を示したもので, 1203 K HIP 材は 1123 K HIP 材と比べて, 粒内及び粒界 α 相は, 極めてマッシュなものとなつている。またこのような粗い組織に対応して 1203 K HIP 材では, 延性, 引張り及び疲労特性 (Table 4) にも, また疲労曲線 (Fig. 6) にも新製造法の効果がそれほど顕著には表れていない¹⁴⁾。このよう

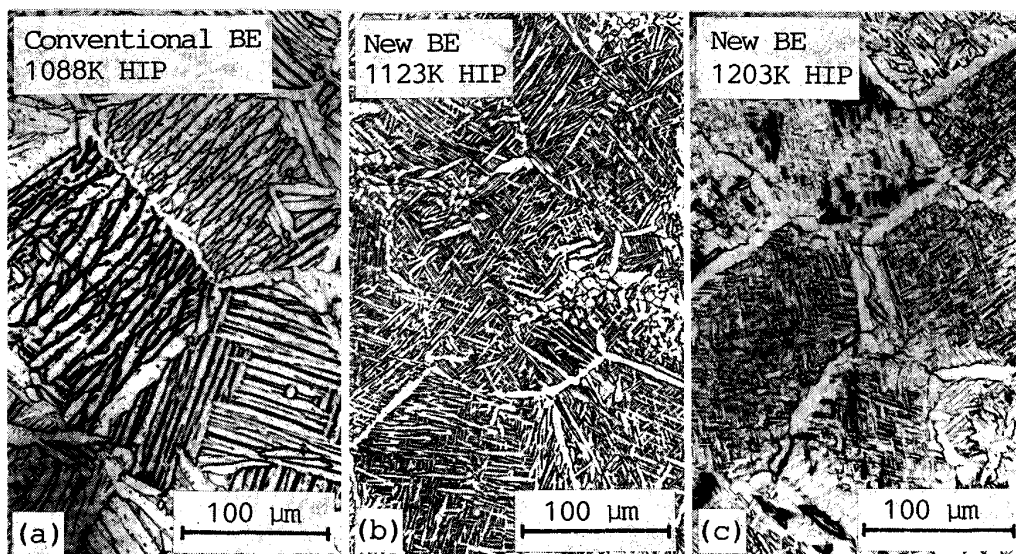


Photo. 4. Microstructure of ELCL BE Ti-5Al-2.5Fe.

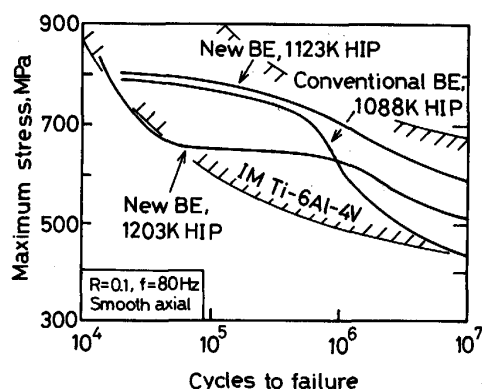


Fig. 6. Fatigue life curves of ELCL BE Ti-5Al-2.5Fe.

Table 4. Tensile and fatigue properties of ELCL BE Ti-5Al-2.5Fe.

	0.2%YS (MPa)	UTS (MPa)	EL (%)	RA (%)	σ_f at 10^7 (MPa)	σ_f /UTS
As-P & S	794	853	3	8		
P & S+1088 K HIP	882	970	18	35	441	0.45
P & S+HT+1123 K HIP	1009	1068	18	36	588	0.55
P & S+HT+1203 K HIP	911	1000	15	25	519	0.52

に α 相の形状・寸法は機械的性質に大きな影響を与えるが、著者らの今までの研究により、高サイクル疲労強度を支配している因子は、針状組織では α 相の幅が、また等軸組織では α 相の直径であり、これらの寸法の大小関係が疲労強度の大小関係を決定していることがわかった。また、低サイクル側の疲労強度は、延性で代表される材料の巨視的な規模でのすべり変形能と密接な関連性を有していた¹⁰⁾¹¹⁾。

5. 応 用 例

低製造コストの利点に着目され、米国では既に幾つかの部品が実用化され大量生産されているが、用途は主としてミサイル、戦闘機などの軍用向けである。疲労強度を問題としない用途であるので、スポンジファインを原料とし、真空焼結のままで使用している。ミサイル用ドームハウジングは既に 10000 個以上も生産された。非軍事用では、化学工業用に低密度フィルターなどが生産されている⁴⁾。

現在、最も熱い眼差しで注目されているのが、リテーナーキャップ、コネクティングロッド、吸排気バルブ等の自動車エンジン用部品である¹⁷⁾¹⁸⁾。これら往復運動を行う部品においてはグラム単位での重量減がエンジン性能の大幅な向上に結び付くので、従来の鉄系に代わって素粉末混合法で製造したチタン合金を使用することが検討されている。引張特性のみならず、疲労特性も問題となるので、極低塩素チタン粉末を使用する必要がある。組織制御も必要であろう。コスト的な問題、摩耗の問題など、解決すべき課題はたくさんあるが、素粉末混合法チタン合金の用途の拡大を図る上で最も期待されている部品である。

6. お わ り に

溶解法合金でも同じであるが、素粉末混合法合金においても、日本では、大口の用途が見いだせないのは残念である。自動車向け用途が突破口になれば幸いである。

材料学的な研究の面では、今後は(1)バナジウムなどの高価な元素を含まないこと、より低い温度で真空焼結が可能なること、といった、より低コスト化を目指した合金の開発(例えば Ti-Al-Fe 系)、(2)Ti-10V-2Fe-

3 Al のような高強度 β 型チタン合金の製造, (3) 金材技研が開発した新製造法の金属組織学的特徴をいかして, Near α 型耐熱チタン合金の開発, などが主要なテーマとなるであろう。また(3)にも関連して, (4) 室温及び低温靱性, クリーブ特性, 高温疲労強度等に及ぼす酸素量の影響を明確にしておく必要がある。

本研究を遂行するにあたり, 機械プレス・HIP 処理等に関して金属材料技術研究所粉体技術研究部(現: 第4研究グループ)の武田 徹及び村松祐治の両室長, 鱈川周治主任研究官, 皆川和己及び西村 睦の両氏に多大な御協力をいただいた。心からお礼申し上げる。また, 有益な御助言, 御意見を賜った小口 醇粉体技術研究部長(現: 第4研究グループ総合研究官), 海江田義也室長(現: 第3研究グループサブグループリーダー), 強力材料研究部(現: 力学特性研究部)の各氏及び昭和電工秩父研究所の三浦 伸氏に厚くお礼申し上げる。

文 献

- 1) Titanium Net Shape Technology, ed. by F. H. FROES and D. EYLON (1984)[AIME]
- 2) Advanced Processing Methods for Titanium, ed. by D. F. HANSSON and C. HAMILTON (1982)[AIME]
- 3) F. H. FROES and D. EYLON: Titanium, Science and Technology, ed. by G. LUTJERING, U. ZWICKER and W. BUNK (1985), p. 267 [DGM]
- 4) R. H. WITT: Titanium Products and Applications (1987), p. 801 [TDA]
- 5) F. H. FROES and R. G. ROWE: Titanium Rapid Solidification Technology, ed. by F. H. FROES and D. EYLON (1986), p. 1 [AIME]
- 6) S. ABKOWITS and D. ROWELL: J. Met., 38 (1986), p. 36
- 7) 萩原益夫, 海江田義也, 河部義邦: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 685
- 8) M. HAGIWARA, Y. KAIEDA and Y. KAWABE: Titanium Products and Applications (1987), p. 850 [TDA]
- 9) M. HAGIWARA, Y. KAIEDA and Y. KAWABE: PM Aerospace Materials 87 (1988), p. 20.1 [Metal Powder Report]
- 10) 萩原益夫, 海江田義也, 河部義邦: 材料とプロセス, 1 (1988), p. 344
- 11) M. HAGIWARA, Y. KAIEDA and Y. KAWABE: 6th World Conference on Titanium, France (1988年6月)
- 12) D. EYLON and F. H. FROES: Prog. Powder Met., 42 (1986), p. 625
- 13) R. G. VOGT, F. H. FROES, D. EYLON and L. LEVIN: 文献1), p. 145
- 14) 萩原益夫, 海江田義也, 河部義邦, 三浦 伸: 材料とプロセス, 1 (1988), p. 1358
- 15) A. G. JACKSON, J. MOTEFF and F. H. FROES: Metall. Trans. A, 15 (1984), p. 248
- 16) D. SHECHTMAN and D. EYLON: Metall. Trans. A, 9 (1988), p. 1018
- 17) J. E. ALLISON, A. M. SHERMAN and M. R. BAPNA: J. Met., 39 (1987) 3, p. 15
- 18) E. S. BROSIUS, J. C. MALEK, N. K. PETEK and M. J. TRZCINSKI: Titanium Products and applications (1987), p. 831 [TDA]