

反応焼結による TiB 分散チタン合金複合材の 製作と機械的性質

小林 勝*・船見 国男*・大内 千秋*²

Manufacturing Process and Mechanical Properties of Fine TiB Dispersed
Ti-6Al-4V Alloy Composites Obtained by Reaction Sintering

Masaru KOBAYASHI, Kunio FUNAMI and Chiaki OUCHI

Synopsis : Fine TiB dispersed Ti-6Al-4V alloy composites, which expect high hardness, high strength, high wear resistance and superplasticity, were developed using a powder metallurgy method. Boride powder and Ti-6Al-4V prealloyed powder were mechanically blended in a high energy ball mill. The powder obtained was pressed into dies and consolidated by reaction sintering. The dispersed boride particles produced reactive TiB in the matrix during sintering. In following hot isostatic press (HIP), samples showed a very fine microstructure of TiB dispersing homogeneously. At room temperature, hardness, compressive strength and wear resistance had the tendency to increase as blended boride content increases. Especially, the composite obtained by blending MoB powder showed small size needle-like TiB dispersion and fine near β phase matrix, and in blending MoB of 15 vol% showed a good wear resistance. In compressive and tensile test at 1173K, the TiB dispersed composite exhibits m values of no less than 0.38 and large elongation, and resultantly superplasticity was confirmed.

Key words : powder metallurgy; Ti alloy; reaction sintering; composite material; mechanical property; superplasticity.

1. 緒言

チタン合金は耐食性、耐海水性に優れた軽量合金であるが、摺動状態のもとで焼付きを起こしやすく、強度の点で劣っている。その中で $\alpha+\beta$ 二相のTi-6Al-4V合金は強度、靱性などの機械的性質が優れているため多用されているが、さらに高強度、耐摩耗性を有するチタン合金基複合材料が望まれている。著者らはTi-6Al-4V合金粉とTiC、TiN粉をボールミルで混合し、ホットプレス、HIPによりTi-6Al-4V複合材を作製し、その室温および高温の機械的性質を調べたが^{1,2)}、均一混合をねらった長時間ミリングでは微粉化して、大気中での取扱いが危険である。

一方、チタン合金マトリックスとの間に相互固溶度をほとんど持たず、低温から高温までチタン合金中に熱力学的に安定に存在できるTiBを均一に分散させた高強度分散強化型複合材料を開発目的として、チタンHDH粉、Fe-62Mo粉、Al-50V粉、TiB₂粉をアトライターで短時間混合し、CIP後、真空反応焼結(1573K, 4h)させた試みもある³⁾。

本研究では各種硼化物を混合、圧粉し、反応焼結を利用した粉末冶金法により、できるだけ単純な工程で、均一かつ微細にTiBを分散させた耐摩耗性Ti-6Al-4V複合材料を作製することを目的として、その作製工程を検討し、室温および高温の機械的性質、さらに高温成形をねらった超塑性特性についても調べた^{4,5)}。

2. 実験方法

2.1 チタン合金複合材の作製

平均粒径45 μ mのTable 1に示す組成のTi-6Al-4V HDH粉にTiB₂(平均粒径1.5 μ m)、MoB(3.9 μ m)、CrB(8.9 μ m)、FeB(150 μ m)をそれぞれ5、10、15、20 vol%になるようにアルゴンガス封入グローブボックス内で配合し、遊星ボールミルで1h混合した。混合粉は室温大気中で330MPaの荷重で10 \times 20 \times 50mm³の大きさに圧粉し、TiB₂、MoB、CrB混合材は1473K、2h、FeB混合材は1173K、2h真空中反応焼結させた。FeB混合材で焼結温度を低くしたのはTi-Feの二元状態図で共晶温度が1358Kにあるためである。反応焼結後は空隙を減少させるため軟鋼カプセルに真空封入し、TiB₂、MoB、CrB混合材では1473K、200MPa、2h、FeB混合材では1173K、200MPa、2h HIP処理した。さらにTiB₂、MoB、CrB混合のHIP材は表面を研削し、鋼板でパックした後1323K、30min加熱して熱間圧延し、約70%の圧下を与えたが、その際鋼板との付着を防ぐため平均粒径150 μ mのBN粉をHIP材と鋼板の間に充填した。

2.2 機械試験

室温の機械的性質として、圧縮強さは断面積5 \times 5mm²、高さ8mmの試料を用いて、圧縮速度0.23mm/minで求めた。室温硬さはビッカース硬度計を使用し、荷重5kg、荷重時間30sで求めた。また耐摩耗性はピンオンディスク試験機

平成11年5月6日受付 平成11年7月14日受理 (Received on May 6, 1999; Accepted on July 14, 1999)

* 千葉工業大学 (Chiba Institute of Technology, 2-17-1 Tsudanuma Narashino 275-0016)

* 2 東北大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Tohoku University)

Table 1. Chemical compositions of powders (wt%).

Powder	Fe	Si	C	N	O	Al	V	Ti
Ti-6Al-4V	0.03	0.01	0.01	0.01	0.27	5.92	3.8	Bal

Powder	B	C	N	O
TiB ₂	31.00	0.21	0.27	1.45
MoB	10.31	0.04	0.20	0.27
CrB	16.64	0.28	0.02	0.13
FeB	15.00	0.31	—	0.24

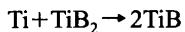
で直径7mmの試料に9.6Nの荷重をかけ、回転円板上摺動速度62.8m/minの位置での摩耗量を測定することにより比較した。円板としてはφ125mm×t7mmのHT50鋼を用い、試験毎に表面を研削して初期面粗さを同一にした。耐摩耗性比較試料としてはStellite No. 1を用い、無潤滑で走行距離 5×10^3 mで比較した。

高温の機械的性質としてはφ7mm×h10mmの試料を用い、1173Kで初期ひずみ速度 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ の範囲で圧縮し、ひずみ速度変換法により降伏応力を求め、ひずみ速度感受性指数m値を求めた。また1173Kで $1.67 \times 10^{-4} \sim 1.67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度で引張試験を行い、伸びを求めた。

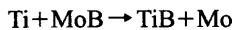
3. 実験結果と検討

3.1 反応焼結材の密度

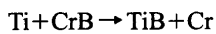
本実験で用いた硼化物混合材の焼結によるTiB分散Ti-6Al-4V合金複合材の製作は次に示す反応に基礎をおく。すなわち



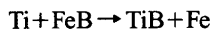
$$\Delta G^\circ \approx -8.6 \text{ kJ/mol (1473K)}$$



$$\Delta G^\circ \approx -34.2 \text{ kJ/mol (1473K)}$$



$$\Delta G^\circ \approx -68.7 \text{ kJ/mol (1473K)}$$



$$\Delta G^\circ \approx -89.4 \text{ kJ/mol (1173K)}$$

いずれもギブスの自由エネルギーは負であり、反応は右向きで、Fig. 1に示すような発熱反応でTiBが生成される。また生成するMo, Cr, FeはTi-6Al-4Vマトリックスに溶け込み、後述のようにα相、β相の量を変化させることになる。

焼結材の相対密度はアルキメデス法で求めたが、それぞれの混合材についてFig. 2に示すように、配合量の増加とともに相対密度は低下し、空隙が増す。したがってこの空隙を減少させるため、前述の条件でのHIP処理が必要であったが、その結果、いずれの混合材においても98%以上の相対密度が得られた。

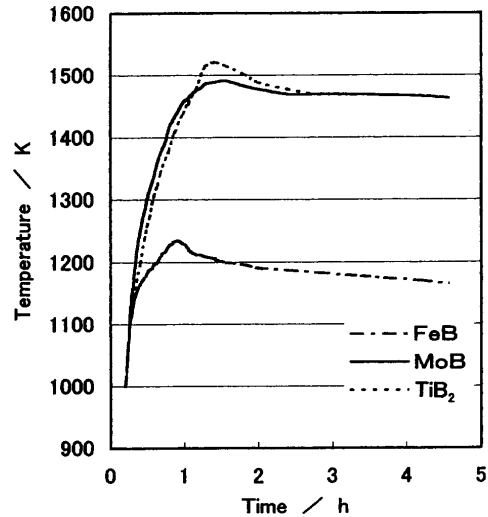


Fig. 1. Temperature change in the reaction sintering of green compacts blended with TiB₂, MoB and FeB (15 vol%).

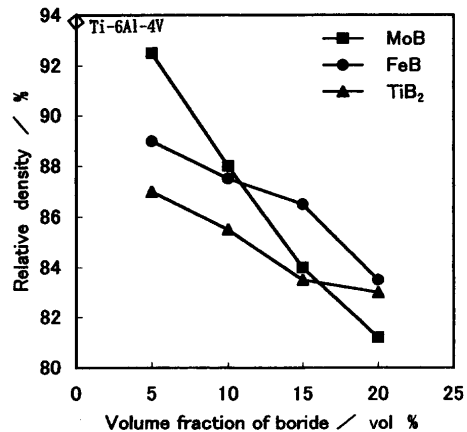


Fig. 2. Relative density of Ti-6Al-4V and boride blended composites after reaction sintering.

3.2 HIP材、熱間圧延材の組織

各種硼化物15 vol%混合材のHIP処理後のSEM組織はFig. 3のようになり、空隙はほとんど消滅している。また生成したTiBはTiB₂, MoB混合材では明瞭な針状と微細な角ばったTiBが生成しているのが認められた。これに反してCrB, FeB混合材では微細な角ばったTiBのほか、大きな粒状介在物が認められた。HIP処理材のSEM組織とTi, Al, V, B, Mo, Cr, FeのEPMA像から、TiB₂, MoB混合材では針状組織のTiBとBのEPMA像の位置が対応しており、マトリックスではTi, Al, Vの均一分布が認められたが、CrB混合材ではFig. 4に示すように大きな粒状のTiBと思われる介在物と、マトリックスではAl, B, Crの偏在、FeB混合材では大きな粒状介在物の存在とTi, Al, V, B, Feの偏在が認められた。

この針状組織と介在物を同定し、解析するため、それぞれ15 vol%混合材のX線回折を行った。その結果はFig. 5に示すとおりであり、TiB₂, MoB混合材ではTiBが検出され、

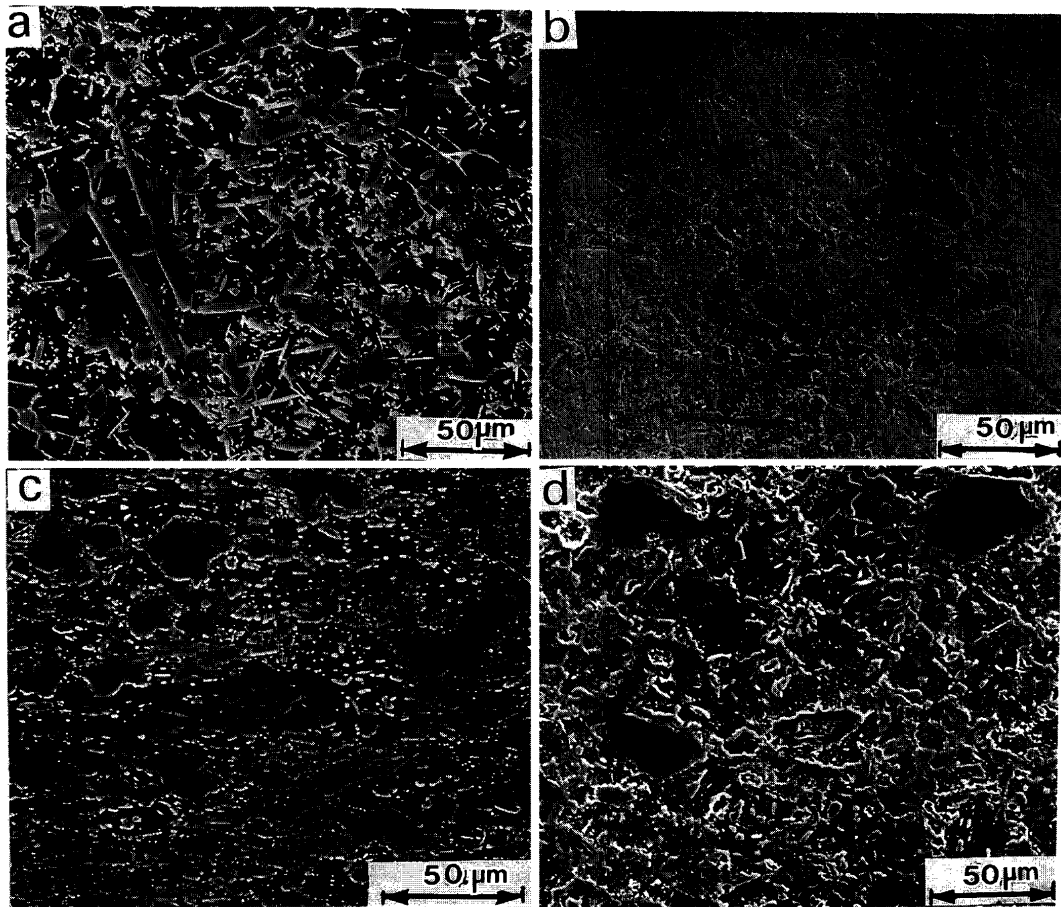


Fig. 3. Microstructure (SEM) after HIPing of TiB dispersed Ti-6Al-4V alloy composites obtained by reaction sintering with boride (15 vol%): (a) TiB₂, (b) MoB, (c) CrB, (d) FeB.

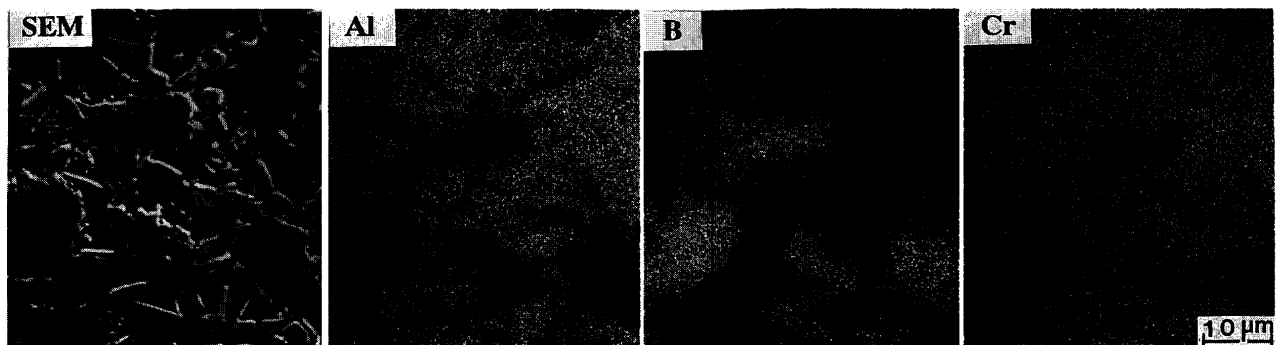


Fig. 4. SEM and EPMA photographs after reaction sintering and HIPing of Ti-6Al-4V alloy composite blended with CrB (15 vol%).

針状組織はTiBと確認されたが、マトリックスはTiB₂混合材では α 一相、MoB混合材では $\alpha+\beta$ 二相となった。反応生成物によりTiB₂混合材では α/β の比率を α に近づけたものと思われる。またMoB混合材では生成MoはTiに対して全率固溶型 β 安定元素として作用し、Ti-6Al-4Vの $\alpha+\beta$ 相での β の比率を多くしているようである。CrB混合材では微細なTiBと粒状TiBの形成と、マトリックスは $\alpha+\beta$ 二相となっていることが確認されたが、同時にCrB混合材ではHIP処理で加熱されてもなお、未反応、未拡散でCr₃B₃の組成で大きく粒状介在物が残存することが認められた。十

分に反応すれば、生成CrはTiにたいして共析型 β 安定化元素として作用し β の比率を多くするものと思われる。FeB混合材では微細なTiBの存在は認められるものの、Fe₂Ti、FeTiが形成され、またFeBが大きく介在物として残存していた。これはFeB素粉が150 μ mと大きく、反応焼結、HIP処理での反応と拡散が不十分であったことによるものと思われる。HIP処理後約70%の熱間圧延を行った圧延材の三面の組織はFig. 6に示すとおりであり、TiB₂、MoB混合材ではTiBは圧延方向に僅かに向くが、均一に分散し、マトリックスは粒径10 μ m以下の微細な組織になった。

CrB混合材では粒径10 μm ではあるがTiB₂、MoB混合材より僅かに粗く、粗大介在物を含む組織となった。

これらの組織的観察は5および15 vol%配合のTiB₂、MoB、FeB混合の非消耗電極アルゴンアーク溶解材の組織解析からも確認された。

3.3 室温機械的性質

HIP材のビッカース硬さと硼化物配合量との関係はFig. 7に示すとおりである。いずれも混合硼化物の増加とともに硬さは高くなる。FeB混合材で硬度が相対的に高いのは硬いFe₂Ti、FeTiの形成によるものと思われる。またTiB₂混合材でかなり硬いのはマトリックスが α -相であることによるものと思われる、MoB、CrB混合材で硬さが相対的に低いのはマトリックスの β 相が多いことと対応しているものと思われる。

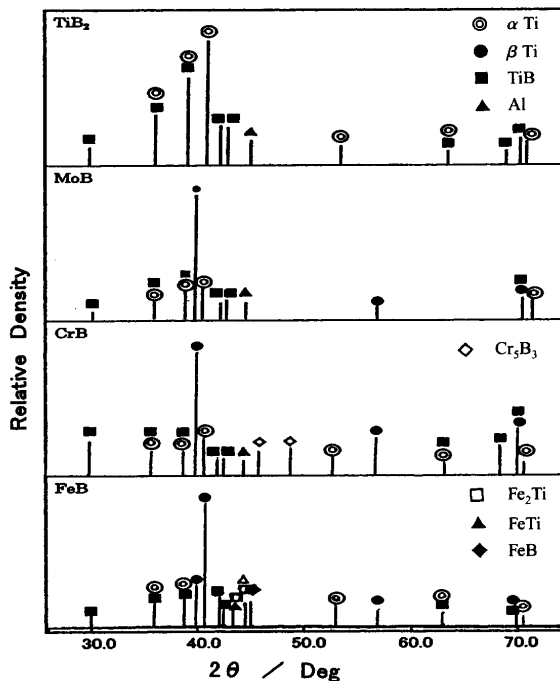


Fig. 5. X-ray diffraction pattern after reaction sintering and HIPing of Ti-6Al-4V alloy composites blended with boride (15 vol%).

HIP材の室温圧縮強度と硼化物配合量との関係はFig. 8に示すとおりである。FeB混合材を除いて硼化物配合量の増加とともに、硬さの結果と同様に強化している。

TiB₂、MoB混合材では生成した針状TiBが細かく均一に分布して強化するのに反して、CrB混合材では微細TiBの分散と大きな粒状の介在物Cr₅B₃の存在により強化の度合いが低い。またFeB混合材ではFe₂Ti、FeTiの生成により配合量が5~10%では強化するが、高配合量では脆く粗い粒状

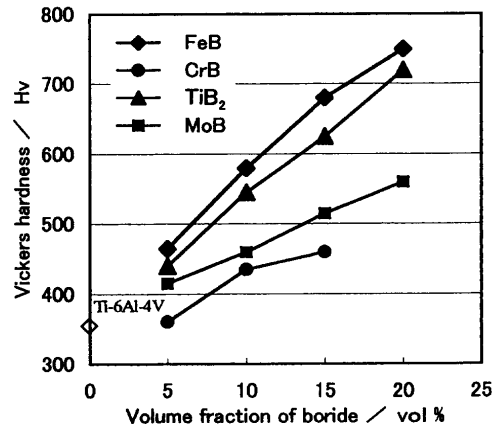


Fig. 7. Effect of volume fraction of boride blended on hardness.

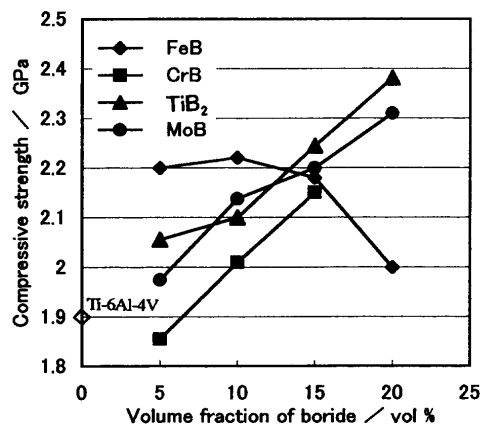


Fig. 8. Relation between compressive strength after HIPing and volume fraction of boride blended.

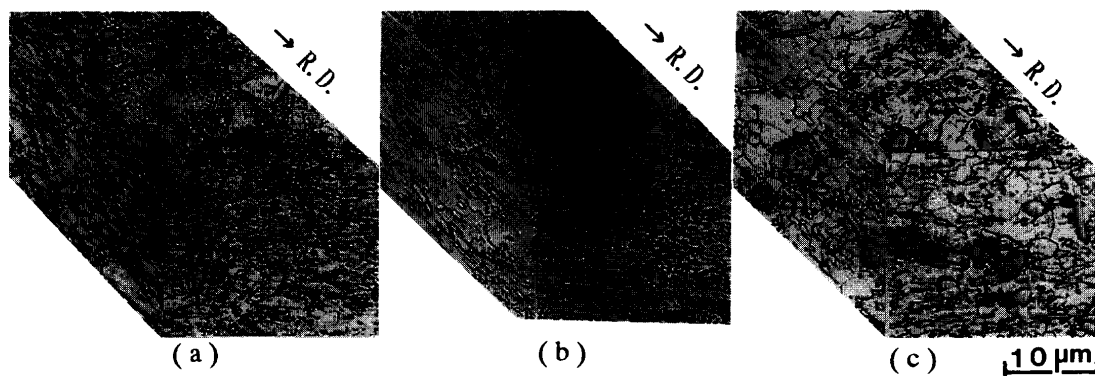


Fig. 6. Microstructures (optical) after hot-rolling of TiB dispersed Ti-6Al-4V alloy composites obtained by reaction with boride: (a) TiB₂, 10 vol%, (b) MoB, 15 vol%, (c) CrB, 15 vol%.

のFeBが残存しているため強度が低下したものと思われる。

TiB₂, MoB, FeBそれぞれ5および10 vol%配合のHIP材について行った摩耗試験の結果はFig. 9に示すとおりである。摩耗量で比較するとMoB, FeB 15 vol%混合材はHT50鋼ディスク材に対し, Stelliteに近い耐摩耗性を示す。FeB混合材は硬さが高い分だけ高い耐摩耗性を示したものと思われる。MoB混合材は硬度はFeB混合材より低い, 優れた耐摩耗性を示すのはマトリックスのβ相が多いことと, TiBの微細均一分散によるものと思われる。

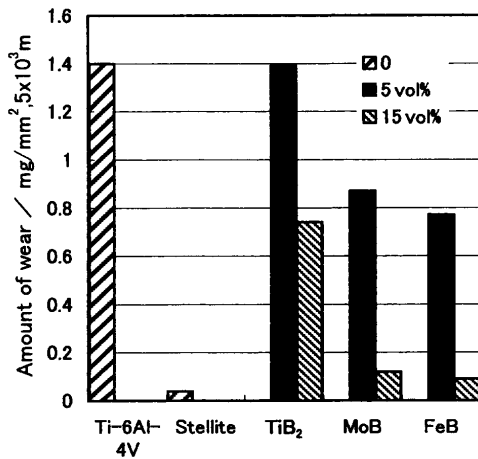


Fig. 9. Amount of wear in composites blended with TiB₂, MoB and FeB.

TiB₂混合材でそれほど耐摩耗性がよくないのはマトリックスがα相で, β相ほど韌性がないことによるものと思われる。

3.4 高温機械的性質

HIP材の1173Kでの圧縮においてひずみ速度を変換して降伏応力を求め, それを流動応力として, そのひずみ速度依存性は求めるとFig.10(a), (b), (c), (d)に示すようになる。いずれの混合材でも流動応力は配合量の増加とともに高くなり, $\dot{\epsilon} = C\sigma^{1/m}$ として求めたひずみ速度感受性指数 m 値は0.38以上の値をとり, 硼化物配合量の多い方が m 値は高い。超塑性流動の指標である0.3以上⁶⁾の値をとっているの, ここで扱った硼化物混合の反応焼結, HIP材は超塑性を示すとしてよい。

HIP処理後圧下率70%の熱間圧延材より切出した試験片で, 1173Kで行った引張試験の結果はTable 2に示すとおり

Table 2. Superplastic elongation and yield strength at 1173K of TiB dispersed Ti-6Al-4V alloy composites after hot-rolling.

Blended boride	Volume fraction/%	Yield strength/MPa		Elongation/%	
		$1.67 \times 10^{-3} s^{-1}$	$1.67 \times 10^{-4} s^{-1}$	$1.67 \times 10^{-3} s^{-1}$	$1.67 \times 10^{-4} s^{-1}$
TiB ₂	5	29.3	8.4	162	243
TiB ₂	10	27.0	11.0	161	163
MoB	5	6.5	5.0	235	235
MoB	10	15.3	5.3	267	265
CrB	5	4.3	2.0	84<*	98<*
CrB	10	7.5	3.1	69<*	63<*
CrB	10	15.6	8.2	57<*	47<*

<* fractured at the corner of specimen

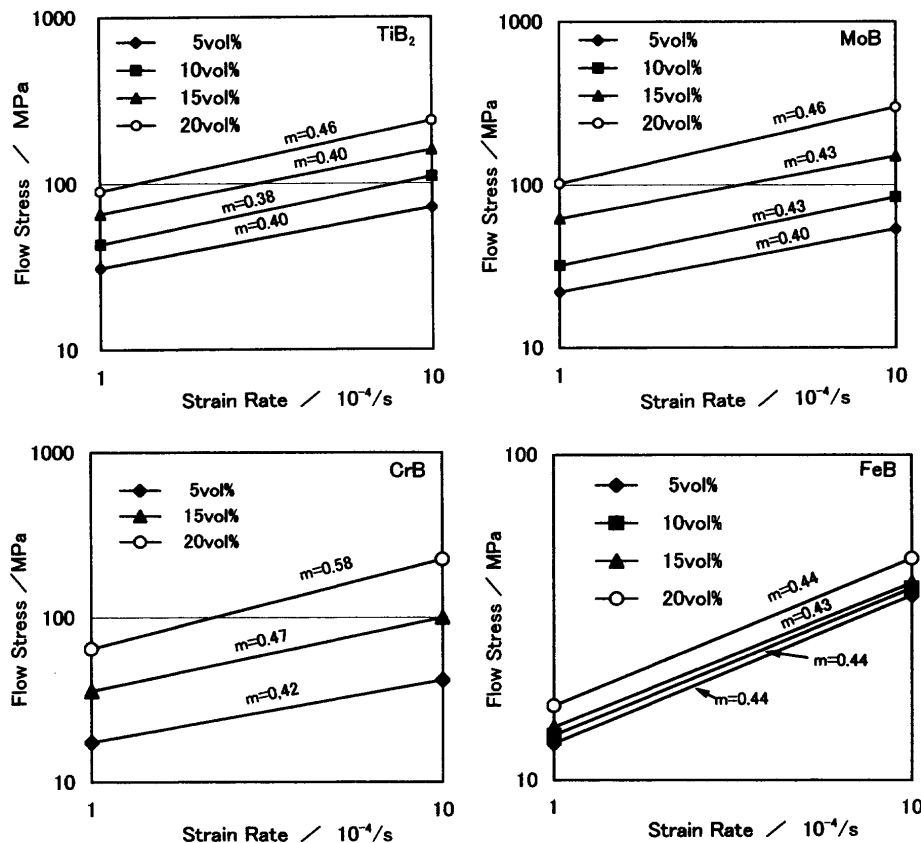


Fig. 10. Logarithmic plots for flow stress vs. strain rate as function of volume fraction of boride: (a) TiB₂, (b) MoB, (c) CrB, (d) FeB.

であり、CrB混合材では粗大粒状介在物の存在のため大きな伸びは得られなかったが、微細な針状TiBの均一分布で、微細なマトリックス組織を示すTiB₂、MoB混合材では大きな伸びを示した。

4. 考察

4.1 反応焼結

Ti-6Al-4V HDH粉と硼化物との混合粉の焼結において起こる反応は発熱反応としてTiBを生成する。硼化物の粒径が小さいと針状TiBを微細に均一に分散するが、粗いと反応、拡散が不十分で残留する。また反応で生成する金属はマトリックスに拡散し、 $\alpha+\beta$ 相の α/β の比率を変化させる。全率固溶型 β 安定化元素のMo、共析型 β 安定化元素のCrは β 相の量を増加させる。Feは β 安定化元素でないためマトリックスは $\alpha+\beta$ として残るが、FeはTiと反応して、マトリックス中に大粒の金属間化合物Fe₂Ti、FeTiを形成する。このことから微細に、均一にTiBを分散させたTi-6Al-4V合金複合材を反応焼結により得るには、Tiとの反応によって β 安定化元素を生ずる金属の硼化物で、少なくとも粒径4 μ mの硼化物を用いなければならないといえる。

4.2 室温機械的性質と組織

Ti-6Al-4V粉に対して微細な硼化物を混合し、反応焼結によって微細なTiBを生成させ、均一に分散させれば、配合量の増加とともに硬度は高くなり、圧縮強さも高くなる。ここで扱ったCrB粉はその点で少し粗く、FeBは余りにも大きすぎた感がある。

耐摩耗性の点でTiB₂ 15 vol%配合材があまりよくないのは、反応生成物のTiBの分散は認められたものの、マトリックスが α 相であることによる。MoB 15 vol%配合材で良好なのは、反応生成物の微細均一分散とマトリックスで β 相が多いことによる。FeB 15 vol%配合材で良好なのは硬いFe-Ti化合物の生成によるものと思われる。このことから高橋らがいうように、チタン合金のマトリックスが β 相であることは耐摩耗性の点で好ましいことは確かである⁷⁾。

4.3 超塑性特性

ここで扱ったTiB分散Ti-6Al-4V HIP材および熱間圧延材はいずれもマトリックスが微細組織のため、降伏応力はひずみ速度依存性を示し、超塑性特性を示唆した。事実

TiB₂、MoB混合材では大きな超塑性伸びと、相対的に高い降伏応力を示した。CrB、FeB混合材で降伏応力は相対的に低く、CrB混合材で伸びが特に小さいのは、前述のように組織として粗大なCr₅B₃粒の残存やFe-Ti化合物の生成によるものとみてよい。

5. 結言

Ti-6Al-4V HDH粉にTiB₂、MoB、CrB、FeB粉を配合し、混合、反応焼結、HIP、さらに熱間圧延によってTiB分散Ti-6Al-4V複合材料を作製した。その結果は以下のとおりである。

(1) 反応焼結による生成TiBの微細均一分散、さらにHIP処理により相対密度98%以上を達成した。

(2) 配合硼化物が大きいと反応、拡散が不十分となるので、粒径4 μ m以下が好ましい。

(3) FeB混合材ではTiBのほかに硬いFe-Ti化合物が生成した。

(4) 室温機械的性質、特に耐摩耗性の点でTiBの微細均一分散と、マトリックスの β 相が多いことが望ましい。その点MoB混合は有効である。

(5) 高温超塑性特性の面でTiB₂、MoB混合材は大きな伸びを示した。

本研究の一部は(財)信濃川テクノポリス開発機構からの資金援助によるものである。鈴木誠一元常務理事のご協力に感謝します。また本研究を推進させた千葉工業大学大学院工学専攻科金属学専攻の宮寄秀一君(平成7年3月修了、現NTT勤務)にも謝意を表します。

文 献

- 1) S.Ochiai, M.Kobayashi, K.Funami, C.Ouchi and S.Suzuki: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **B16** (1994), 1045.
- 2) M.Kobayashi, S.Ochiai, K.Funami, C.Ouchi and S.Suzuki: *Mater. Sci. Forum*, **170-172** (1994), 549.
- 3) T.Saito, H.Takamiya and T.Furuta: *Mater. Sci. Eng. A*, **A243** (1998), 273.
- 4) K.Funami, M.Kobayashi, S.Suzuki and C.Ouchi: *Mater. Sci. Forum*, **243-245** (1997), 515.
- 5) M.Kobayashi, K.Funami, S.Suzuki and C.Ouchi: *Mater. Sci. Eng. A*, **A243** (1998), 279.
- 6) W.Backofen, I.R.Turner and D.H.Avery: *Trans. Am. Soc. Met.*, **57** (1964), 980.
- 7) W.Takahashi, M.Okada, Y.Shida and M.Nkanishi: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1336.