

Mo, B両元素添加によるTi-6Al-4V系MIM材の微構造および静的・動的機械特性へ与える影響因子の評価

工藤, 健太郎
九州大学大学院工学府機械工学専攻

品川, 一成
九州大学大学院工学研究院機械工学部門

三浦, 秀士
九州大学鉄鋼リサーチセンター

<https://hdl.handle.net/2324/7171760>

出版情報 : Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy. 65 (3), pp.145-153, 2018-04-04. Japan Society of Powder and Powder Metallurgy

バージョン :

権利関係 : Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 4.0 International



研究論文

Mo,B 両元素添加による Ti-6Al-4V 系 MIM 材の微構造
および静的・動的機械特性へ与える影響因子の評価工藤 健太郎¹, 品川 一成^{2*}, 三浦 秀士³¹九州大学大学院, 機械工学専攻, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744 番地.²九州大学大学院, 機械工学部門, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744 番地.³九州大学, 鉄鋼リサーチセンター, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744 番地.Evaluation of Influence Factors on the Microstructure, Static and Dynamic Mechanical Properties
of Injection Molded Ti-6Al-4V Based Compacts by Multiple Addition of Mo and B ElementsKentarō KUDO¹, Kazunari SHINAGAWA^{2*} and Hideshi MIURA³¹Dept. Mechanical Engineering, Graduate School of Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan.²Dept. Mechanical Engineering, Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan.³Research Center for Steel, Kyushu University, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395, Japan.

Received December 13, 2017; Revised January 22, 2018; Accepted January 23, 2018

ABSTRACT

Although the injection molded Ti alloys show sufficient tensile strength, their fatigue strength was significantly lower than that of wrought material. In this study, the effect of both additions of molybdenum and boron in the Ti-6Al-4V compacts on the microstructural refinement and strength was evaluated. The 4Mo-0.4B added compacts showed fine microstructure and resulted in high tensile strength. However, their fatigue strength was not improved. The degree of influence of oxygen content, relative density and grain size on the tensile strength was estimated, and the main factor of improving tensile strength was the grain refinement. Also, the cause that fatigue strength was not improved was the ratio of the maximum pore diameter to the grain diameter increased due to the microstructural refinement, so that the crack initiated from large pore.

KEY WORDS

metal injection molding, Ti-6Al-4V, grain size, tensile strength, fatigue strength

1 緒 言

Ti 合金は高比強度, 高耐食性, 耐熱性等の利点を有することから, 医療, 航空宇宙等の分野で使用されており, 例えば高い静的・動的機械特性が要求されるジェットエンジンの圧縮機動翼部品にも使用されている。しかしながら, 被加工性に劣っており加工コストの低減が求められている。粉末冶金法に依れば, ニアネットシェイプでの Ti 合金製部品が作製できるため, 加工コストの低減に有効であると考えられる。粉末冶金によるチタン合金の作製方法として, カプセル HIP (Hot Isostatic Pressing: 熱間等方圧加工法)¹⁾ や SPS (Spark Plasma Sintering: 放電プラズマ焼結法)²⁾ による技術が研究されている。筆者らは複雑形状部品を大量生産可能という利点を有

している, MIM (Metal Injection Molding: 金属粉末射出成形法) に着目し, Ti-6Al-4V 系 MIM 材の静的・動的機械的特性を調査してきた³⁻⁶⁾。その結果, MIM 材の静的機械特性 (引張強度・伸び) に関しては溶製材規格値 (ASTM Grade 5: 895 MPa, 10%) と比べても遜色ない特性を示すことがわかった。しかしながら, その動的機械特性 (疲労強度) は著しく低く, 溶製材規格値 (ASTM Grade 5: 510 MPa) の 1/2~2/3 の強度に留まっており^{3,7)}、これは MIM 材が依然として気孔を有していることと, β 単相域での焼結に伴う粗大な組織を有しているためである。

Ti-6Al-4V 系 MIM 材の断面組織の一例とラメラ組織の構造の模式図を Fig. 1 に示す。Ti-6Al-4V 合金が β 単相域から徐冷されると, まず粒界 α 相が旧 β 粒界に析出する。その後, 結晶方位が揃った α 相 (針状 α 相) が β 相を挟むようにラメ

* Corresponding author, E-mail: shina@mech.kyushu-u.ac.jp

ラ状に析出する。この同方位を持った針状 α 相の集まりを α コロニーと呼び、ラメラ組織を有するTi-6Al-4V合金においては、この α コロニーの大きさが引張強度および疲労強度に影響することが知られている⁸⁾。一方、Ti-6Al-4V溶製材においては、铸造後の徐冷によって発生するラメラ組織を等軸組織化するために、 $\alpha + \beta$ 域における熱間加工が施される。その際、鍛造比にして90%程度の強加工を施すと、Ti-6Al-4V溶製材の α 粒が微細化⁹⁾され、高い静的・動的強度を示す材料となる。しかしながら、粉末冶金材に対してそのような塑性加工を施すことは、ニアネットシェイプという粉末冶金材の利点を損なうこととなる。

そこで、塑性加工に頼らずに結晶組織を微細化させる方策として、筆者らはチタンホウ化物のピン止め効果を利用し、焼結時の旧 β 粒の成長抑制による α コロニーの微細化を試みた⁴⁾。具体的にはTi-6Al-4Vに0.4 mass%のホウ素を添加し、HIP処理を施すことで、 α コロニーが微細化し、溶製材規格値比93%の疲労強度を示す焼結体が得られることを示した⁶⁾。一方、伊藤らはTi-6Al-4V MIM材に対して、Mo, Cr, Feといった種々の β 安定化元素を添加して静的機械特性を評価している。その中でTi中での拡散が遅いMoが $\alpha + \beta$ ラメラ構造の層間隔を狭め、引張強度の向上に効果的であり、特に4 mass%のMo添加が引張強度と伸びのバランスが優れていることを報告している^{10,11)}。

ところで、Ti合金焼結体の引張強度に対しては酸素量、相対密度、結晶粒径(α コロニー径)の三者が大きく影響すると考えられるが、酸素量、相対密度の影響と、結晶粒径の影響を個別に評価した報告はある^{12,13)}ものの、この三者の影響度を同時に評価した報告は見当たらない。この三者の影響

度の定量的な把握は、焼結体の微細構造(組織や相対密度)の設計に際して必要不可欠である。また、Ti合金焼結体の疲労強度に関しては、気孔の存在が大きく影響すると考えられるが、気孔の疲労強度への影響を定量的に評価した論文は見当たらない。このため、気孔が疲労強度に与える影響を定量的に把握することは焼結体の微細構造設計に有用であると考えられる。

そこで本研究では、Ti-6Al-4V系MIM材における微細構造(気孔、組織)の最適化に対する設計指針を与えることを念頭に、まず、ホウ素添加による旧 β 粒の微細化とMoの添加によるラメラ層間隔の微細化を組み合わせ、微細な α コロニーを有するTi合金焼結材を作製するため、Mo, Bの両元素添加を実施した。次に、その組織微細化および引張強度特性、疲労強度特性への影響を評価した。引張強度に対しては酸素量、相対密度、結晶粒径の三者それぞれの引張強度への影響度合を見積もるとともに、得られた実験式からMo, B両元素焼結体における引張強度への酸素量、相対密度、結晶粒径の寄与度合を解析した。また、疲労強度に対しては気孔径および結晶粒径が疲労強度に与える影響の評価を行った。

2 実験方法

ガスアトマイズ製Ti-6Al-4V合金粉末(メディアン径28.8 μm)、Mo粉末(メディアン径5 μm)、TiB₂粉末(メディアン径1.4 μm)の三種類を使用した。Fig. 2に本実験で使用した各粉末の電子顕微鏡写真を示す。Ti-6Al-4V合金粉末、それに0.4 mass% B添加、4 mass% Mo添加、4 mass% Mo + 0.4 mass% B添加の4種類の組成となるよう混合を行った。以下、それぞれの条件をTi64, 0.4B, 4Mo, 4Mo-0.4Bと略記する。粉末とバインダの混練比は体積比で65:35として混練を行った。混練によって得られたペレットを射出成形機によって、引張試験片と回転曲げ疲労試験片の形状へと成形した。成形体の形状をFig. 3に示す。成形体に対して、ヘプタン飽和雰囲気中にて溶

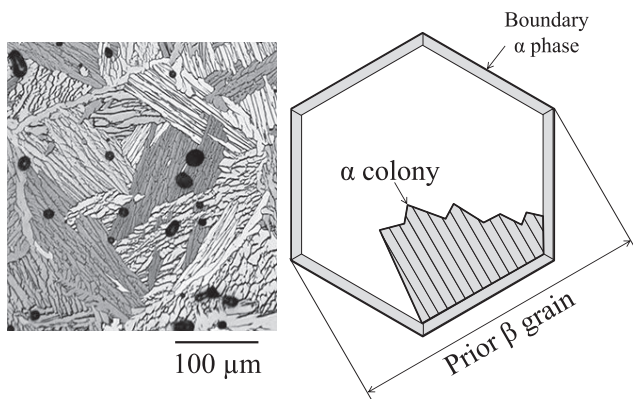


Fig. 1 Optical micrograph of injection molded Ti-6Al-4V sintered compact (a) and schematic of $\alpha + \beta$ lamellar microstructure of $\alpha + \beta$ Ti alloy (b).

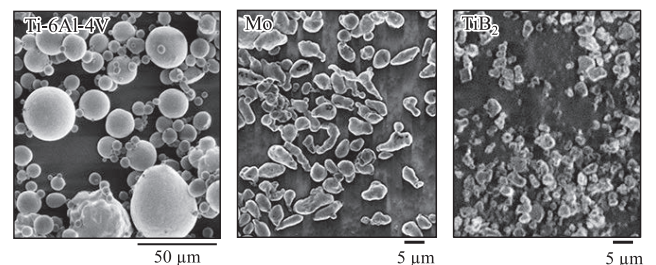


Fig. 2 SEM micrographs of using powders.

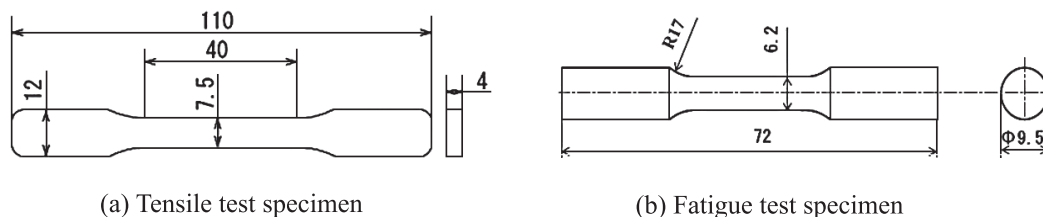


Fig. 3 Dimensions of green compacts.

媒脱脂を施してワックス類を除去した後、炉内で加熱脱脂および真空焼結（焼結温度 1350°C、保持時間 14.4 ks~86.4 ks、機械的特性の評価は保持時間 14.4 ks もしくは 28.8 ks の試験片で実施）を施し、焼結体を作製した。また、比較材として HIP 処理（Ar 中、900°C × 7.2 ks、103 MPa）を施した焼結体も用意した。焼結体の評価としては、アルキメデス法による相対密度測定、酸素分析装置による酸素量の測定、光学顕微鏡による組織観察および気孔径の測定を行った。EBSD（Electron Back Scatter Diffraction）による α コロニー径の測定も行った。この際、観察倍率を 200 倍とし、400 μm × 1200 μm の範囲において 1step = 2.5 μm で測定を実施した。また、機械的特性の評価としては引張試験（引張速度 1 mm/min）、回転曲げ疲労試験（回転数 1800 rpm、応力比 $R = -1$ 、打ち切り繰返し数： 10^7 cycles）を実施した。

最大気孔径の推定には、簡便かつ実績のある手法として、極値統計を利用した。極値統計は溶製材の最大介在物の推定にも使用されている手法¹⁴⁾であり、ある体積（検査基準体積）内における最大介在物の面積を複数個所に渡って集計し、その最大値の分布が二重指数分布に従うという特性を利用して、任意の体積中における最大介在物の最大面積を推定するものである。本研究における極値統計の手法は村上の手法に基づいて実施しており、その具体的な方法を以下に説明する。まず研磨後の試験片断面の光学顕微鏡写真を 40 枚撮影した。得られた写真それぞれに対して、imageJ による画像処理を施し、気孔一つ一つの気孔面積の測定を行った。その後、画像一枚中の最大気孔の面積を集計した。気孔の大きさを代表するパラメータとして円相当径を使用することとし、気孔面積から気孔直径へと変換した。断面写真から得られた $n = 40$ 個の最大気孔径を小さいものから順に番号 j ($j = 1 \sim n$) を割り振った後、以下の累積分布関数 F と基準化変数 y を計算した。

$$F = \frac{j}{n+1} \times 100 \quad (1)$$

$$y = -\text{Ln} \left\{ -\text{Ln} \left(\frac{j}{n+1} \right) \right\} \quad (2)$$

縦軸を y 、横軸を気孔径 d として実験データをプロットしたグラフに対して、最大気孔径の分布直線は以下の式で与えられる。

$$d = a \times y + b \quad (3)$$

この式中の係数 a と b は最小二乗法によって計算した。その後、以下の式 (4) から得られる y_{max} を式 (3) に代入することで任意体積中の最大気孔直径の推定値である d_{max} を算出した。

$$y_{\text{max}} = -\text{Ln} \left\{ -\text{Ln} \left(\frac{T-1}{T} \right) \right\} \quad (4)$$

$$T = \frac{V+V_0}{V_0} \quad (5)$$

ここで T は再帰期間、 V は推定体積、 V_0 は検査基準体積であ

る。なお、写真一枚の範囲（0.417 mm × 0.626 mm）に仮想的な厚さとして最大気孔径の平均値を乗じた体積を検査基準体積とした。推定体積としては回転曲げ疲労試験片の高応力部を想定して、外径 4 mm、内径 3.8 mm、長さ 10 mm（試験部長さに対応）の円筒部分の体積 12.25 mm³ を用いた。

3 実験結果

3.1 Mo,B の添加による相対密度および組織形成への影響

Fig. 4 に焼結体の相対密度を縦軸とし、横軸を焼結保持時間としたグラフを示す。まず、4Mo-0.4B 材は相対密度の増加が早く、28.8 ks（8 hours）の時点で 99.2% という高い相対密度が得られていることがわかる。また、4Mo-0.4B 材、0.4B 材といったホウ素添加材は、86.4 ks（24 hours）焼結によって 99.7% 以上の非常に高い密度を有している。一方、ホウ素無添加材（Ti64, 4Mo）は 99.1% で相対密度の増加がほぼ停止しており、ホウ素の添加が真密化に効果的であることがわかる。この原因を調査するため、Ti64, 0.4B, 4Mo-0.4B の 14.4 ks（4 hours）焼結体に対して、 β 単相温度域からの水冷処理（1050°C × 3.6 ks ⇒ 水冷）を施し、旧 β 粒の観察を行うこととした。Fig. 5 に各焼結体の水冷後の組織写真を示す。この写真中において、一つの旧 β 粒を点線にて図示している。ホウ素無添加材（Ti64）とホウ素添加材（0.4B, 4Mo-0.4B）を比較すると、ホウ素無添加材（Ti64）の旧 β 粒径がより大きく、旧 β 粒内に気孔が残存している。一方、ホウ素添加材（0.4B, 4Mo-0.4B）では旧 β 粒が微細であるとともに、旧 β 粒界上に気孔が位置していることがわかる。これは TiB のピン止め効果により、旧 β 粒の成長が抑制され、結晶粒成長に伴う気孔の粒内への取り込みが抑制されているためである。これにより、最終的な相対密度が向上したと考えられる。また、0.4B 材と比較して 4Mo-0.4B 材の密度が高い原因としては、添加した Mo 粉末の粒径が微細であったことから、粉末粒子同士の接点数が増えたために、焼結が進行しやすく、緻密化しやすかったものと考えている。Fig. 6 に 1350°C × 14.4 ks（4 hours）焼結体の組織写真を示す。0.4B 材は B の添加により α コロニーが微細化している。また、4Mo 材は α 相と β 相

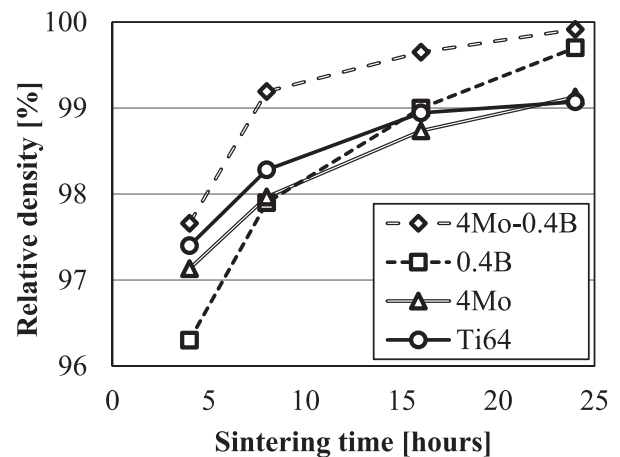


Fig. 4 Relationships between relative densities and sintering times of sintered compacts.

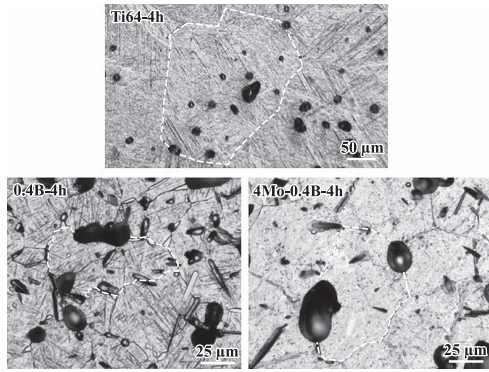


Fig. 5 Optical micrographs of specimen performed water quenching after sintered. These specimens were sintered at 1350°C for 14.4 ks then they were quenched in the water from 1050°C for 3.6 ks. The white dot line indicates prior β grain boundary.

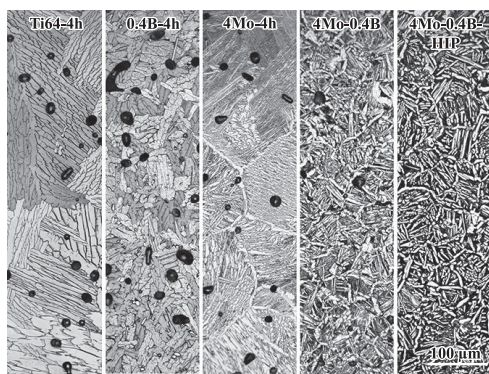


Fig. 6 Optical micrographs of sintered and HIP treated compacts. The sintering condition of these compacts is set at 1350°C for 14.4 ks (4 hours).

の層間隔が狭まっている。4Mo-0.4B材は、0.4B材と4Mo材の特徴を併せ持つ組織を呈しており、微細組織が得られている。一方、4Mo-0.4B材にHIP処理を施すと気孔はほぼ消滅するものの、旧β粒および針状α相が粗大化しており、焼結体よりも粗い組織となっていることがわかる。これは、β安定化元素であるMoを添加したために、HIP温度である900°Cにおいてβ相の体積率が多く、α相が少なかったために粒成長が発生したものと考えられる。Fig. 7にEBSDによるIPFマッピング画像と、これらの画像から算出した平均αコロニー径を示す。4Mo-0.4B材の14.4 ks (4 hours) 焼結体は平均粒径が17.9 μmであり、0.4B材と比較しても1/2程度のαコロニーの微細化が認められる。

Fig. 8に焼結体の酸素量を示す。全ての試験片でおおよそ0.2~0.3 mass%の範囲に収まっており、Ti-6Al-4V MIM材が脆化する酸素量である0.35 mass%¹²⁾を下回っていることが確認できる。

3.2 焼結体の引張試験結果

本実験にて作製した焼結体およびHIP処理材の引張試験の結果をFig. 9に示す。4Mo-0.4Bの28.8 ks焼結材は引張強度1026 MPa、伸び12.9%を示した。0.4B材および4Mo材と比較して高い強度と伸びを両立しており、焼結ままでTi64および0.4BのHIP材に匹敵する強度特性を示した。一方、

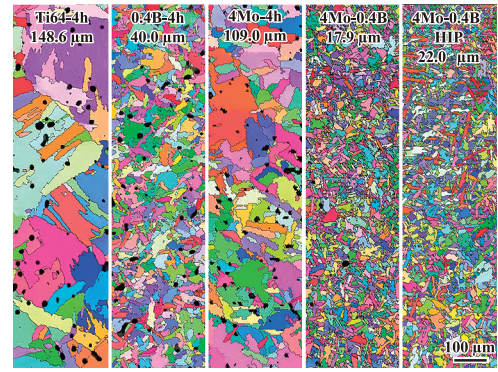


Fig. 7 IPF mapping images of sintered and HIP treated compacts measured by EBSD. Sintering was performed at 1350°C for 14.4 ks (4 hours).

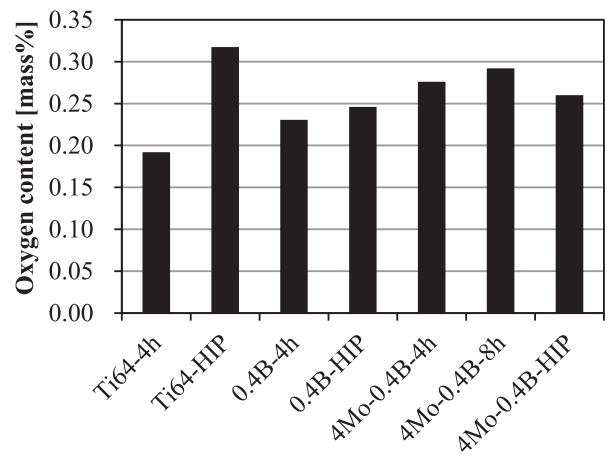


Fig. 8 Oxygen contents of sintered and HIP treated compacts.

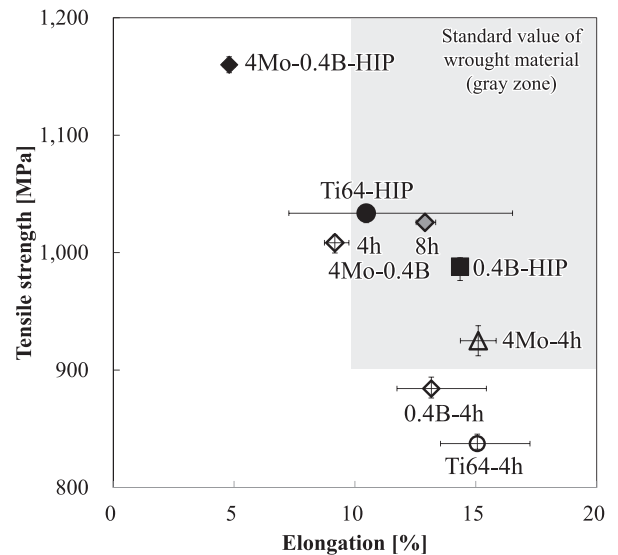


Fig. 9 Results of tensile test for sintered and HIP treated compacts. The gray zone shows the region above the standard value of wrought material.

4Mo-0.4BのHIP材の引張強度は1143 MPaと高かったものの、伸びが5.0%まで低下した。この原因としては、HIP後の冷却がGas fan coolingであり、炉冷よりも冷却速度が速かったために、α'マルテンサイトが発生したためと考えられる。

3.3 疲労試験結果および極値統計による最大気孔径の推定

Fig. 10 に回転曲げ疲労試験にて得られた S-N 線図を示す。4Mo-0.4B の 28.8 ks (8 hours) 焼結体は 430 MPa の疲労強度を示し、0.4B の 14.4 ks (4 hours) 焼結体と同等の値であった。一方、4Mo-0.4B の 14.4 ks (4 hours) 焼結体は 342 MPa と 0.4B 焼結体を下回り、著しく低い疲労強度を示した。4Mo-0.4B 焼結体においては結晶粒径の微細化による疲労強度の向上が見られず、14.4 ks 焼結体に至っては疲労強度が低下する傾向を示した。この原因を調査するため、破面観察を行った。Ti64 および 0.4B の 14.4 ks 焼結体と 4Mo-0.4B の 28.8 ks 焼結体の疲労破壊後の破面組織を Fig. 11 に示す。Ti64 焼結体と 0.4B-4h 焼結体の起点は結晶粒のファセットであった。一方、4Mo-0.4B-8h 焼結体の疲労起点では明らかに大きな気孔が観察され、破面形態が異なっていた。一方で、TiB 粒子起点の疲労破壊は 0.4B、4Mo-0.4B の全条件で観察されなかった。

Fig. 12 に各試験片の最大気孔径について極値統計を行った結果を示す。各データの近似直線の上側から x 軸に垂直に

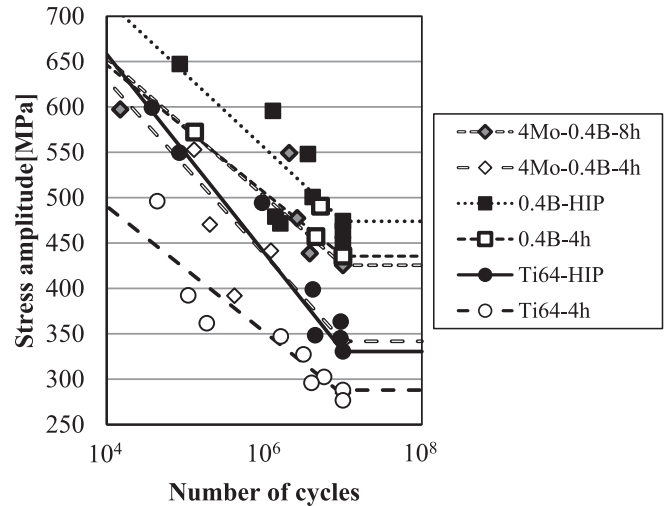


Fig. 10 Results of rotary bending fatigue test.

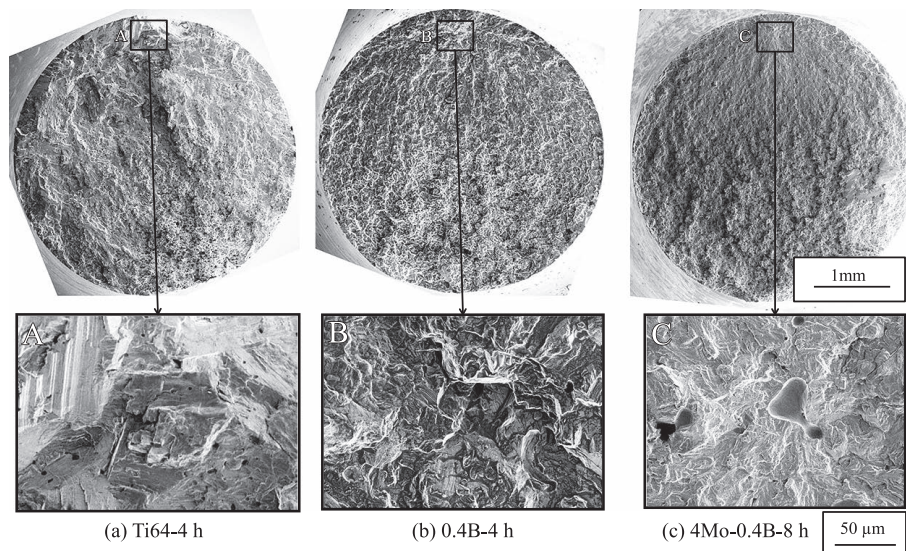


Fig. 11 Fractographies of Ti64 compact sintered for 14.4 ks (a), 0.4B compact sintered for 14.4 ks (b) and 4Mo-0.4B compact sintered for 28.8 ks (c). The Ti64 compact was failure by 294 MPa at 6.0×10^6 cycles. The 0.4B compact was failure by 457 MPa at 4.5×10^6 cycles. The 4Mo-0.4B compact was failure by 439 MPa at 3.8×10^6 cycles.

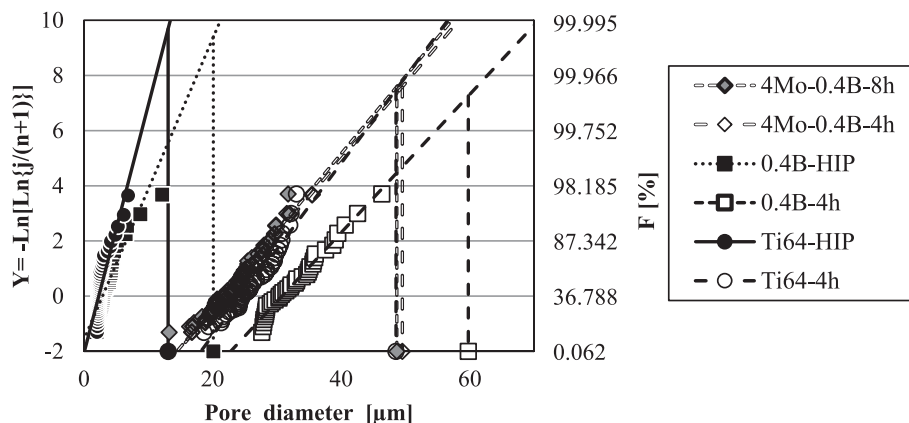


Fig. 12 Results of extremal statics of pore diameter.

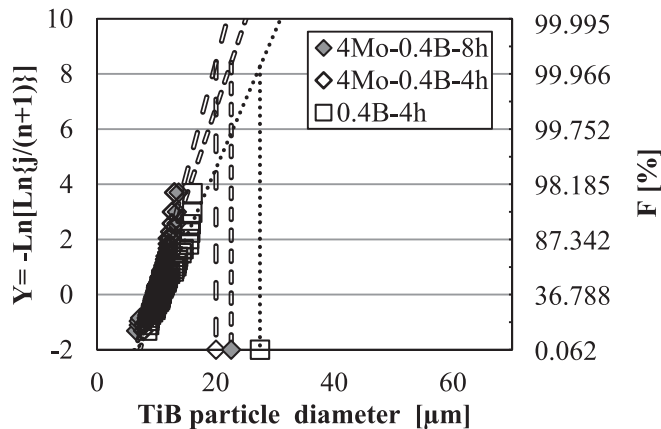


Fig. 13 Results of extremal statistics of TiB particle diameter.

降りている線は最大気孔径の推定値 d_{\max} の値を示している。まず、各断面写真中の最大気孔径が確率紙上に直線でプロットできており、気孔径の極値分布が二重指数分布に従っていることがわかる。焼結体（未HIP材）の d_{\max} は $45\ \mu\text{m}$ ～ $60\ \mu\text{m}$ 程度であり、焼結体ごとの差が小さいことがわかる。また、4Mo-0.4B材の28.8 ks（8 hours）焼結体と14.4 ks（4 hours）焼結体では、高密度である28.8 ks（8 hours）焼結体の気孔径は減少しておらず、焼結による緻密化は気孔の小径化へには殆ど寄与していないことがわかる。なお、この原因としては、気孔の合体やオストワルド成長によるものと考えられる。また、Fig. 11に示した4Mo-0.4B材の28.8 ks焼結体で観察された気孔（拡大部B）の直径は $36\ \mu\text{m}$ であり、推定値である $49\ \mu\text{m}$ よりは若干小さい気孔であった。一方、HIP材の最大気孔径は $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 程度であり、気孔の小径化にはHIP処理が効果的であることが伺える。ここで重要なことは、4Mo-0.4B材の最大気孔径が0.4B材の最大気孔径より小さいにも関わらず、4Mo-0.4B材が気孔起点にて疲労破壊に至ったという結果である。一方、TiB粒子に対して、気孔と同様の方法で極値統計を行った結果をFig. 13に示す。TiB粒子の d_{\max} は $20\ \mu\text{m}$ から $28\ \mu\text{m}$ となっており、気孔の d_{\max} よりも小さい推定値となっている。このため、本実験においてはTiB起点での疲労破壊が発生しなかったと考えられる。

4 考 察

4.1 引張強度への影響因子の見積もりと4Mo-0.4B材の引張強度向上の要因解析

ここでは、4Mo-0.4B焼結材が高強度を示した原因を考察する。伊藤らはTi-6Al-4V MIM材の引張強度に対して、含有酸素量と相対密度の影響を評価し、以下の実験式(6)を提案している¹²⁾。

$$\sigma = 700 \times O + 10 \times \rho - 315 \quad (6)$$

ここで、 σ は引張強度 [MPa]、 O は酸素量 [mass%]、 ρ は相対密度 [%] である。また、小林らは純チタン鍛造材における結晶粒径の引張特性への影響を評価し、引張強度に対しては以下の実験式(7)を提案している¹³⁾。

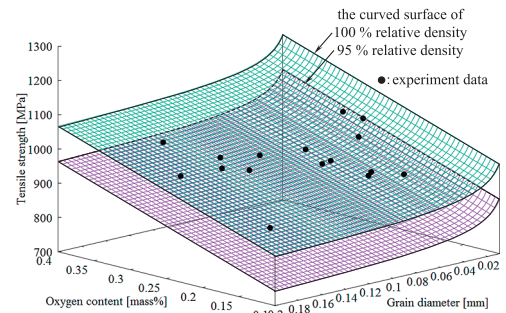


Fig. 14 Three-dimensional graph showing the relationship between oxygen content, relative density and grain diameter with respect to tensile strength. The curved surface represents the empirical formula (8) for 100% and 95% relative density.

$$\sigma = 345 + \frac{18.26}{\sqrt{D}} \quad (7)$$

ここで、 D は結晶粒径 [mm] である。以上のようにTi合金の引張強度に対しては「酸素量」、「相対密度」、「結晶粒径」の三要素が大きく影響する。しかしながら、焼結材においては焼結に伴い、密度の上昇と結晶粒径の増加が同時に進行するために、これらの三要素を単独で変化させることは困難である。そこで、この三要素の効果を見積もるため、重回帰分析を実施した。その際の実験データとしては、本論文の試験結果と著者らの過去の実験結果^{4,6)}を合わせて、回帰分析に利用した。なお、4Mo-0.4BのHIP材は先述したようにマルテンサイトの発生が見られたため、実験データから省いて分析を行った。以下に得られた実験式(8)を示す。

$$\sigma = 738 \times O - 20 \times (100 - \rho) + \frac{15}{\sqrt{D}} + 737 \quad (8)$$

Fig. 14に実験データと実験式(8)を表した三次元グラフを示す。実験式(8)については相対密度100%、95%の場合の曲面を代表として表示した。実験式(8)の実験データに対する重決定係数 (R^2 値) は0.83であり、各要素の引張強度への寄与度を推定する程度の精度はあることがわかる。また、三要素に対する各係数に関して、伊藤らは酸素量1 mass%の増加に対して引張強度700 MPaの増加、相対密度1%の増加に対して10 MPaの増加と見積もっている。本実験の結果では酸素量、相対密度の双方とも本実験の係数の方が大きく、影響度が大きいと算出された。この原因として、伊藤らは焼結条件の変更のみで、酸素量と相対密度を変化させていることから、酸素量、相対密度が大きい条件においては同時に結晶粒の粗大化も生じて引張強度が低下していたと考えられる。このため、酸素量と相対密度の引張強度に対する影響が本実験の結果より小さく算出されたものと考えられる。また、小林らの見積もったホールペッチ係数18.26に対して、本実験のホールペッチ係数は15と低い値が算出された。小林らが評価した純チタンは α 単相組織であり、 α 相はhcp構造のためすべり面の数が少なく、塑性変形能が低いという特徴があ

る。一方、本研究で評価した Ti-6Al-4V 合金は $\alpha + \beta$ 組織である。 β 相は bcc 構造であり、すべり面の数が多いため塑性変形能が高いという特徴があり、ある応力下において最大せん断応力方向にすべり面の方向が沿っている確率は、 α 相と比較して β 相が高いと考えられる。そのため、 $\alpha + \beta$ 合金は α 合金と比較して、塑性変形が発生しやすく、ホールペッチ係数が低下したと言える。

次に、実験式 (8) を利用して、酸素量、相対密度、結晶粒径の引張強度への寄与量（増加量）を積み上げた棒グラフを Fig. 15 に示す。引張強度の増加量を見積もる上で、酸素量 0.1 mass%，相対密度 95%，結晶粒径 ∞ mm（ホールペッチの項をゼロとした）の際の引張強度推定値を基準とした。また、矩形のプロット (—) は、引張強度の実測値を表している。これによれば、酸素量、相対密度、結晶粒径の増加量の合計値（棒グラフ全体の高さ）は引張強度実測値（矩形プロット）とほぼ一致しており、式 (8) による推定値と実測値がよく一致していることがわかる。また、4Mo-0.4B 材の棒グラフに着目すると、他の焼結体に比べて結晶粒径による増加量と相対密度による増加量の割合が大きいことがわかる。一方、4Mo-0.4B 材と同程度の引張強度を示した Ti64 の HIP 材は酸素量による増加量の割合が大きく、結晶粒径の寄与度が小さいことがわかる。このように同程度の引張強度を示す材料であっても、その内訳は大きく異なっていることから、提案式 (8) を用いることで、引張強度の影響因子を明確に出来るとともに、4Mo-0.4B 材の引張強度向上の主要因としては結晶粒微細化の影響が最も大きいことを明らかにした。

4.2 結晶粒径および最大気孔径が疲労強度に及ぼす影響

チタン合金の疲労破壊の特徴として、疲労破壊の起点には介在物が確認されず、ラメラ組織では α コロニー、等軸組織では α 粒といった結晶組織のファセットが起点になると報告されている^{15,16}。チタン合金の疲労破壊起点に介在物が観察されない要因としては、介在物の大きさそのものが鉄鋼材料よりも小さいためと推定されている。しかしながら、焼結材においては気孔が残存しており、気孔によっても疲労強度は低下すると考えられる。MIM 材を使用した著者らのこれまでの実験では気孔を起点とした破壊は観察されていないが、

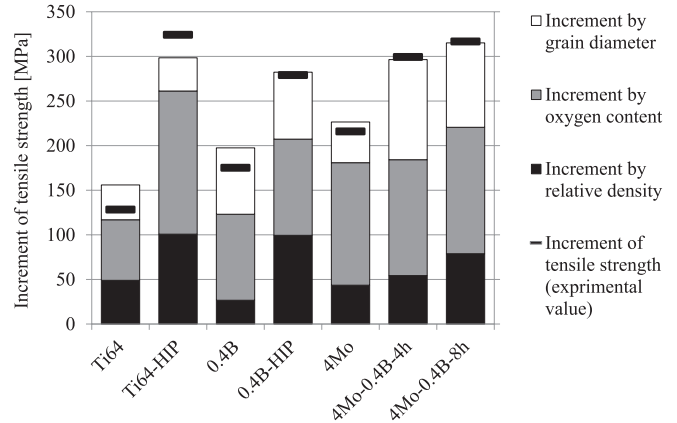


Fig. 15 Accumulated bar graph of increment of tensile strength by oxygen content, relative density and grain diameter. The rectangle plots show increment of experimental tensile strength.

Ferri らの報告では表面直下の粗大気孔を起点とした破壊が報告されている¹⁷。一方、Tanaka らは介在物径とマトリックスの結晶粒径に着目し、転位双極子の蓄積モデルによる疲労き裂発生寿命の推定を行い、介在物径と結晶粒径の比が増加すると、き裂発生寿命が低下することを示している¹⁸。これらの報告から、ある気孔の大きさを超えるとそこが起点となり、疲労強度が低下するものと想定される。そのため、ここでは気孔径と結晶粒径に着目して、それらの疲労強度への影響を評価した。

本実験にて得られた疲労強度と結晶粒径の関係を Fig. 16 に示す。横軸はホールペッチ則と同様に結晶粒径の平方根の逆数とし、縦軸は疲労強度とした。岡崎らの実験結果¹⁹にもあるように、疲労強度と結晶粒径の間にはホールペッチ則と同様の関係が確認できる。この理由として、Ti-6Al-4V 合金の疲労限では、鉄鋼材料のようにき裂停留が観察されず、き裂が発生しないために高サイクル疲労強度が疲労き裂発生応力と同等である²⁰ ことに加え、疲労き裂発生応力と結晶粒径の間にホールペッチ則と同様の関係があるため¹⁸ と考えられる。先に示したように、4Mo-0.4B 材の結晶粒径は微細化しているにもかかわらず、0.4B 材と同等の疲労強度 (8 h, HIP)

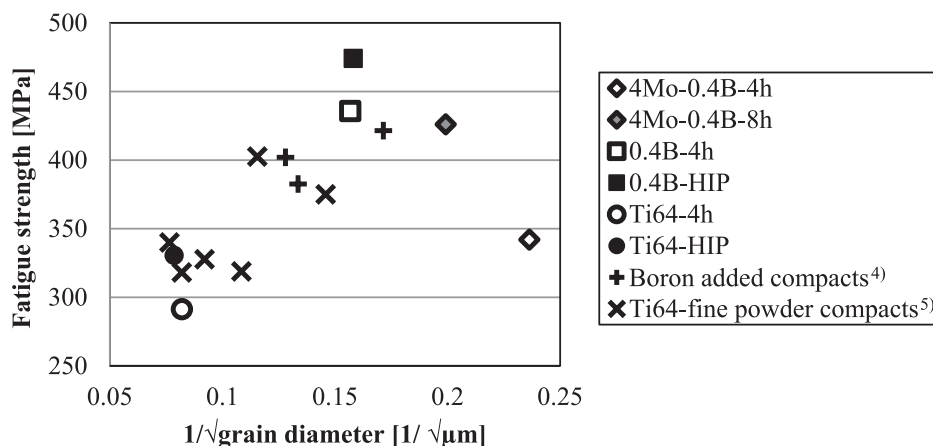


Fig. 16 Relationships between fatigue strength and grain diameter. The x-axis was set at inverse of square root of grain diameter (similar to Hall-petch relation).

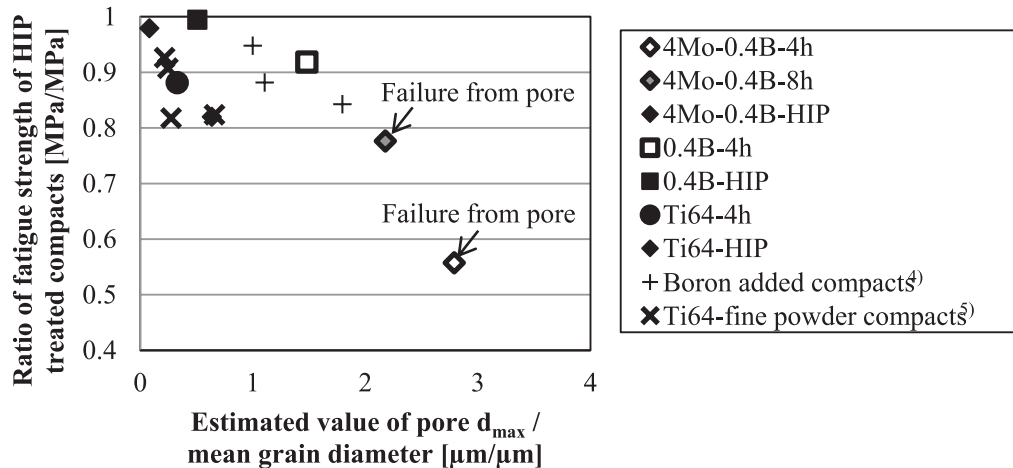


Fig. 17 Relationships between the ratio of maximum pore diameter to mean grain diameter and the ratio of fatigue strength compared to that of HIP treated compacts.

もしくは低い疲労強度 (4 h) を示した。Tanaka らの転位双極子の蓄積モデルにおいては、介在物が存在する場合には結晶粒径もしくは結晶粒界までのすべり帯の長さと同程度の比の増加に伴って疲労強度が低下することが示されている。そこで、「HIP 材の疲労強度を基準とした焼結材の疲労強度比」と「気孔最大径と結晶粒径の比」の関係を Fig. 17 に示す。縦軸は「焼結材と同等結晶粒径の HIP 処理材の疲労強度推定値」で、「焼結材の疲労強度」を除いた疲労強度比である。なお、「焼結材と同等結晶粒径の HIP 処理材の疲労強度推定値」の算出には、下記の実験式 (9) を使用した⁶⁾。 d は平均結晶粒径 [μm] である。

$$\sigma = \frac{1750}{\sqrt{d}} + 200 \quad (9)$$

このグラフより、結晶粒径に対する気孔径の比が増加すると、疲労強度が低下する傾向にある。結果として、4Mo-0.4B 材の気孔径は他材料と同程度であったが、結晶粒径の微細化によって相対的な気孔径が増加したために、疲労強度が低下したものと考えられる。また、破面形態が気孔起点へと変化した理由だが、気孔径そのものの役割に違いがあると考えられる。結晶粒径に対する気孔径の比がおおよそ 2 以下の材料においては疲労破壊の起点は結晶粒のファセットであったが、このファセット面上に少なくとも一つ以上の気孔がほぼ観察された (Fig. 11 の拡大図 A および B を参照のこと)。また、それらの材料においても疲労強度が低下していた事実から、気孔自体は疲労強度に悪影響を及ぼしていたものと考えられる。つまり、気孔径比が小さい材料においては気孔自体が起点となることはないものの、試験片内の最弱結晶粒のファセット面における気孔の量によって疲労強度が低下したものと推察される。一方、4Mo-0.4B 材のような微細結晶粒材では、最大の気孔が直接疲労破壊の起点となるために、疲労強度の低下量が大きかったものと推察される。

以上のことから、横軸を平均結晶粒径と最大気孔径の比、縦軸を疲労強度比で整理することで Ti-6Al-4V 焼結材における気孔の有害域を明確にすることができた。

5 結 論

本研究では、Ti-6Al-4V MIM 材に対して第 4 元素として Mo, B の添加を行い、その組織微細化と高強度化に及ぼす影響について詳細に調査した。また焼結体の気孔径や結晶粒径といった諸特性が引張強度、疲労強度に及ぼす影響についても評価を行い、以下の結論を得た。

- ① Ti-6Al-4V に対し、Mo 及び B を添加することで高い相対密度と微細結晶粒を有する焼結体が作製できるとともに、強靱な静的機械特性を得た。
- ② 酸素量、相対密度、結晶粒径から Ti-6Al-4V MIM 材の引張強度を推定することで、4Mo-0.4B 材の引張強度向上が結晶粒微細化によるものであることを明らかにした。
- ③ 4Mo-0.4B 材は 0.4B 材とほぼ同等もしくは低い疲労強度を示した。理由としては、結晶粒微細化に伴い、疲労破壊の形態がファセット起点から気孔起点へと変化したためである。
- ④ 横軸を最大気孔径と結晶粒径の比で整理することで、4Mo-0.4B 材における疲労強度の低下の原因が結晶粒に対する気孔径の増加によることを明らかにした。加えて、最大気孔径と平均結晶粒径の比がおおよそ 2 を超えると気孔が有害化し、疲労強度を低下させることもわかった。

5 謝 辞

本研究は総合科学技術・イノベーション会議の SIP (戦略的イノベーション創造プログラム「革新的構造材料」(管理法人: JST) によって実施されました。

文 献

- 1) M. Hagiwara, Y. Kaieda, Y. Kawabe: Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, **48** (1984) 1092-1098.
- 2) S. Kikuchi, Y. Hayami, T. Ishiguri, B. Guennec, A. Ueno, M. Ota, K. Ameyama: Materials Science and Engineering: A, **687** (2017) 269-275.
- 3) M. Noda, T. Osada, F. Tsumori, H. Miura: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **58** (2011) 355-360.
- 4) J. Choe, T. Osada, K. Kudo, F. Tsumori, H. Miura: J. Jpn. Soc.

- Powder Powder Metallurgy, **63** (2016) 451-456.
- 5) K. Kudo, H. Ishimitsu, T. Osada, F. Tsumori, H. Miura: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **63** (2016) 445-450.
 - 6) K. Kudo, H. Ishimitsu, C. Jungho, T. Osada, H. Miura, K. Shinagawa: Proceedings of 2016 Powder Metallurgy World Congress, (2016) 3291789.
 - 7) O. M. Ferri, T. Ebel, R. Bormann, Materials Science and Engineering: A, **527** (2010) 1800-1805.
 - 8) Matthew J., Donachie Jr.: Titanium a technical guide, ASM International, (1988).
 - 9) K. Nakase, I. Inagaki, N. Ariyasu, H. Tsubakino: Zeitschrift für Metallkund, **96** (2005) 1413-1419.
 - 10) Y. Itoh, T. Uematsu, K. Sato, H. Miura, M. Niinomi: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **56** (2009) 253-258.
 - 11) Y. Itoh, T. Uematsu, K. Sato, H. Miura, M. Niinomi: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **53** (2006) 750-754.
 - 12) Y. Itoh, T. Uematsu, K. Sato, H. Miura: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **56** (2009) 259-263.
 - 13) Y. Kobayashi, Y. Tanaka, K. Matsuoka, K. Kinoshita, Y. Miyamoto, H. Murata: Journal of the Society of Materials Science, Japan, **54** (2005) 66-72.
 - 14) Y. Murakami: Journal of research of the national institute of standards and technology, **99** (1994) 345-351.
 - 15) M. Hagiwara, Y. Kaieda, Y. Kawabe, S. Miura, T. Hirano, S. Nagasaki: The Iron and Steel Institute of Japan, **77** (1991) 139-146.
 - 16) D. F. Neal, P. A. Blenkinsop: Acta Metallurgica, **24** (1975) 59-63.
 - 17) O. M. Ferri, T. Ebel., R. Bormann: Materials Science and Engineering: A, **504** (2009) 107-113.
 - 18) K. Tanaka, T. Mura: Metallurgical transactions A, **13A** (1982) 117-123.
 - 19) M. Okazaki, T. Suganuma, Y. Mutoh, K. Minakawa: The japan institute of light metals, **42** (1992) 627-632.
 - 20) K. Hayashi, S. Nishida, N. Hattori: Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, series A, **65** (1999) 2080-2085.