

# 純チタンの HIP 過程における最終段階の焼結速度

隠岐貴史, 松木一弘\*, 畑山東明\*, 柳沢平\*

## Sintering Rate in the Final Stage of HIP Process for Pure Titanium

Takashi OKI, Kazuhiro MATSUGI\*, Tomei HATAYAMA\* and Osamu YANAGISAWA\*

The sintering rate in the final stage during HIP has been investigated by measurement of relative density of compacts which were preliminary sintered in vacuum. The activation energy of the final stage HIP-sintering rate  $Q_h$  of 218kJ/mol and the stress exponent  $n_h$  of 4.5 are obtained for the pure titanium compact with an equiaxed structure and  $Q_h$  of 213kJ/mol and  $n_h$  of 4.7 are obtained for that with a non-equiaxed structure. These values are approximately equal to the creep parameters,  $Q_c$  and  $n_c$ , obtained from creep experiments. The sintering rate of the pure titanium with the equiaxed structure is larger than that with the non-equiaxed structure under the same condition of temperature and pressure in the HIP process, which is influenced by the structure of compacts pre-sintered in vacuum. This is mainly due to the variation of  $A$  value in the equation of power-law creep influenced by the microstructure. The control of presintered structure is important for the followed HIP process.

*Keywords : HIP, sintering rate, sintering structure, pure titanium, power-law creep*

真空中で予備的に焼結した純チタン材の不完全焼結体の HIP 処理過程における最終段階の相対密度変化を調べた。

等軸結晶粒組織を有する材料の活性化エネルギーは 218kJ/mol、応力指数は 4.5 が得られ、非等軸結晶粒組織を有する材料の活性化エネルギーは 213kJ/mol、応力指数は 4.7 が得られた。これらはクリープの実験によって求められた  $Q_c$  と  $n_c$  に近い値である。一方、同じ温度と圧力において HIP 焼結速度は、HIP 処理を行う前の焼結材組織の影響を受け、非等軸結晶粒組織を有する材料よりも等軸結晶粒組織を有する材料で大きい。これは主として、べき乗クリープ則の定数  $A$  が、組織の影響を受けたためである。HIP 過程の最適化にとって、HIP 処理前の予備焼結組織の制御が重要である。

キーワード：HIP, 焼結速度, 焼結組織, 純チタン, べき乗則クリープ

### 1. 緒 言

真空焼結後、熱間等方加圧 (HIP) 処理を施した純チタンの引張性質は、その処理条件、特に焼結温度の違いにより現れる種々の組織の影響を強く受ける<sup>(1)</sup>。トランザス以下の HIP 温度では等軸結晶粒 (EG) 組織が現れ、トランザス以上では、不規則形状組織を含んだ非等軸結晶粒 (NG) 組織が現れる。

さらに、高温の HIP 処理によりサブ結晶粒組織を含んだ粗大な EG 組織が現れる。また、HIP 処理を行う前段階における真空焼結材においても、ある温度域を境として低温側で EG 組織、高温側で NG 組織が現れ、この場合も引張性質に大きな違いが見られ、真空焼結材と HIP 条件の組み合わせによって最良の引張性質を示す材料が得られる。

\* 広島大学工学部

一方、HIP は多くの材料の焼結に利用されている重要なプロセスの一つである。そのために、HIP における圧密・焼結過程の解析は古くから試みられている。

HIP 過程は相対密度が 0.9 以下の初期段階とそれ以上の最終段階に分けられる。初期段階においては、空洞は連続して 3 次元空間に分布し、ネックの形成・成長により焼結が進行する。他方、最終段階においては、空洞は独立孔として分布し、空洞の縮小と個数の減少によって焼結が進行する<sup>(2)</sup>。また、圧密・焼結速度は相対密度、温度および圧力の条件によって、(1)塑性流動、(2)粉体接合面における拡散、(3)べき乗クリープ、(4)Nabarro-Herring クリープあるいは Coble クリープによって支配される<sup>(2)</sup>。P.M.Sargent 等<sup>(3)</sup>による HIP 焼結機構予測図によると、純チタンの通常の HIP 焼結はべき乗クリープ律速の条件下で進行する。

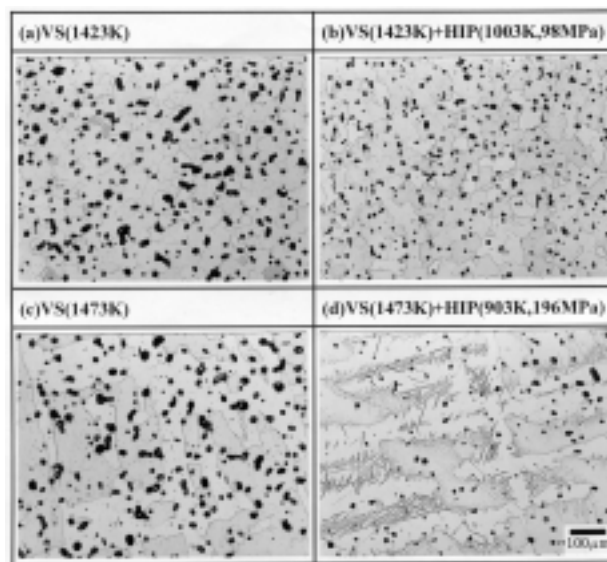
E.Arzt<sup>(4)</sup>以降、HIP 処理について力学的解析を中心とした多くの報告<sup>(5),(6)</sup>があるが、詳細な実験的検討<sup>(7)</sup> -<sup>(9)</sup>、特に HIP 焼結の最終段階における焼結速度に関する報告は少ない。

本研究においては、真空焼結後 HIP を行うプロセスにおける HIP 焼結速度がべき乗クリープ則による焼結速度式によって表されることを、HIP 処理過程における相対密度変化の実験データをもとに明らかにするとともに、真空焼結材 (HIP 処理を施す前の試料) の組織の違いが焼結速度に及ぼす影響について検討した。

## 2. 実験方法

供試粉末として水素化脱水素法により製造された平均粒径約 40  $\mu\text{m}$  の純チタン粉末 (Ti > 99.5mass%, Fe = 0.016mass%, Mn = 0.001mass%, N = 0.005mass%, C = 0.009mass%, H = 0.015mass%, O = 0.2mass%) を用いた。その CIP (冷間等方加圧) 成形 (392MPa 下で 240s 間保持) 体を、1423K,  $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ , 2h および 1473K,  $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$ , 3h の真空中で焼結した。これらの真空焼結材に、49、98 および 196MPa 下で、トランザ温度以下の 753 ~ 1103K の温度範囲において 0 ~ 10h の HIP 処理を施した (HIP 処理材と呼ぶ)。このとき、HIP 処理は試料をカプセルに封入せず真空焼結した

ままの状態で行い、加圧ガスにはアルゴン (Ar > 99.98vol%, O < 5volppm, N < 10volppm) を用い、ヒーターはモリブデンを使用した。なお、Fig. 1 に HIP 処理前後の焼結材の顕微鏡組織を示した。1423K, 2h の条件で真空焼結した材料の結晶粒は EG 組織を示し (Fig. 1(a))、1473K, 3h の真空焼結材のそれは不規則形状の NG 組織を示した (Fig. 1(c))。EG 組織の初期平均粒径は約 40  $\mu\text{m}$  であり、NG 組織の初期平均粒径は約 150  $\mu\text{m}$  であった。結晶粒径と結晶粒形状は HIP 処理によってもあまり変化しない。なお、EG 組織の純チタンの室温での延性は NG 組織の純チタンよりも大きい<sup>(1)</sup>。この真空焼結材の寸法は約 15  $\times$  25mm であった。このとき、試料の上下方向における組織の変化は確認されなかった。さらに、真空焼結材と HIP 処理材の酸素濃度は約 0.3mass% であった。これは素粉末の酸素濃度 (0.2mass%) と比較して大きな増加ではなく、真空焼結以降のプロセスで特に酸素の増加が認められなかった。これより、焼結速度に及ぼす酸素濃度の違いによる影響は小さいものと考えられる。



**Fig. 1** Optical micrographs of pure titanium compacts, sintered in vacuum at (a)1423K, 2h, (b)1423K, 2h + HIP'ed at 853K, 98MPa, 10h, (c)1473K, 3h and (d)1473K, 3h + HIP'ed at 903K, 196MPa, 5h.

本実験条件により作製した各 HIP 処理材の密度測定は JIS に準拠したアルキメデス法によった。相対

密度の算出には、純チタンの密度として  $\rho = 4.51 \text{Mg/m}^3$  <sup>(10)</sup>を用いた。このとき、測定のはらつきは最大値で約 0.1%であった。焼結組織の観察には、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡を用いた。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 相対密度に及ぼす HIP 処理条件の影響

Fig. 1 に示すように、本焼結条件で得られた真空焼

結材には独立空孔は存在するが、連結空孔が見られない<sup>(1)</sup>。これらの真空焼結材に HIP 処理を施したときの保持時間に対する相対密度の変化を調べ、その結果を Fig. 2(EG 組織)および Fig. 3(NG 組織)に示す。両図において、時間 0 の相対密度は、所定の HIP 保持温度まで加熱した後、直ちに室温にまで冷却した (保持時間 0) 試料の値とした。

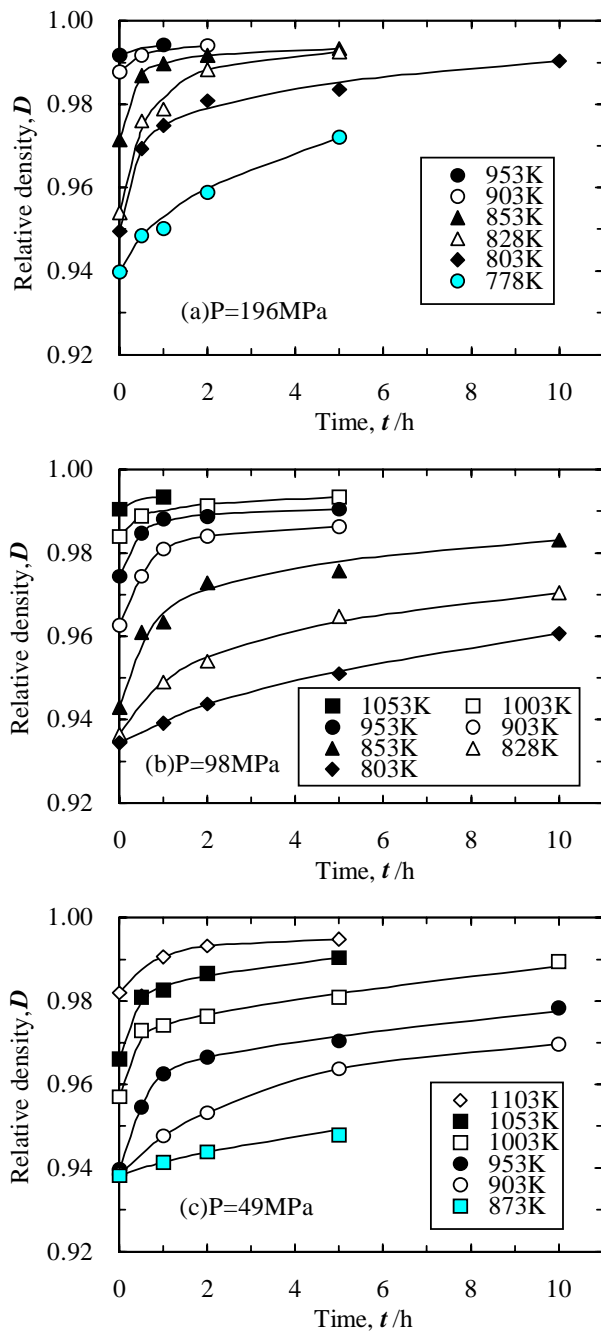


Fig. 2 Effect of HIP'ing time on relative densities of pure titanium with equiaxed structure(EG).

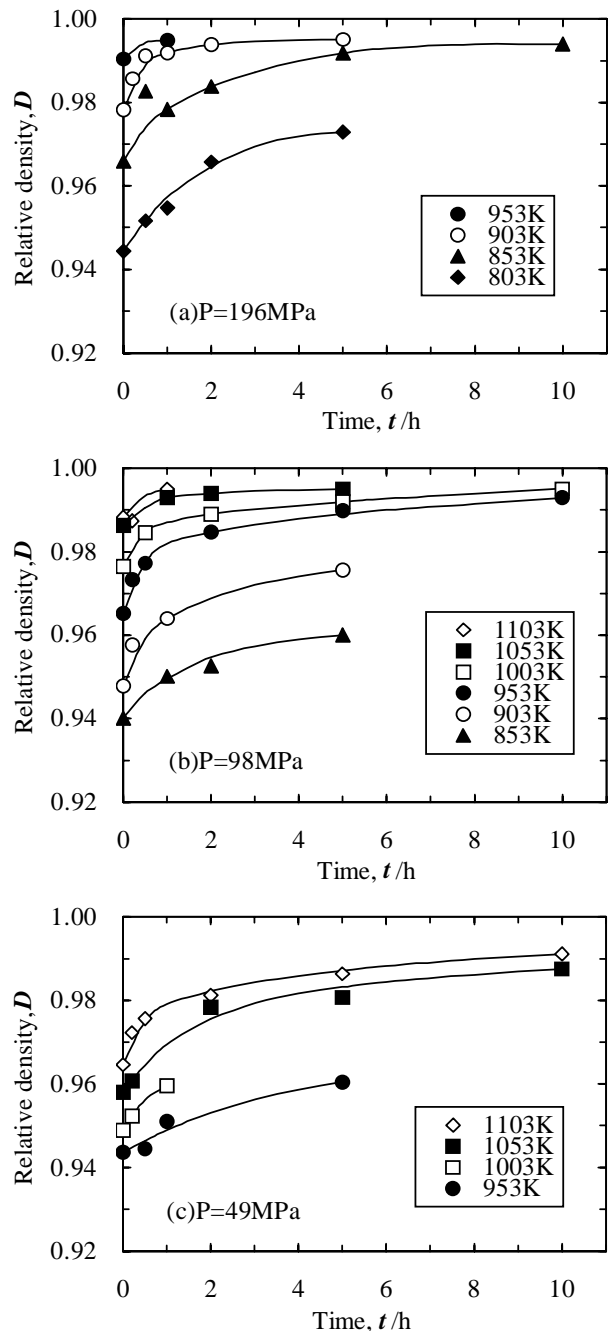


Fig. 3 Effect of HIP'ing time on relative densities of pure titanium with non-equiaxed structure(NG).

3.2 焼結速度に及ぼす HIP 処理条件の影響  
 実験によって得られた相対密度の変化量から焼結速度を求めた。これを Fig. 4 および Fig. 5 に示す。焼結速度は、Fig. 2 または Fig. 3 に示した測定値の 2 点間における相対密度の差を、両点間の時間で割って求めた。この 2 点の相対密度の平均値をそのとき

の相対密度とした。全ての条件で、相対密度が小さいほど、HIP 温度が高くなるほど、また HIP 圧力が大きくなるほど焼結速度が大きい。さらに、Fig. 4 と Fig. 5 の比較から同じ HIP 温度と同じ HIP 圧力において、NG 組織よりも EG 組織の焼結速度が 2~10 倍大きく、組織の影響が強く現れている。

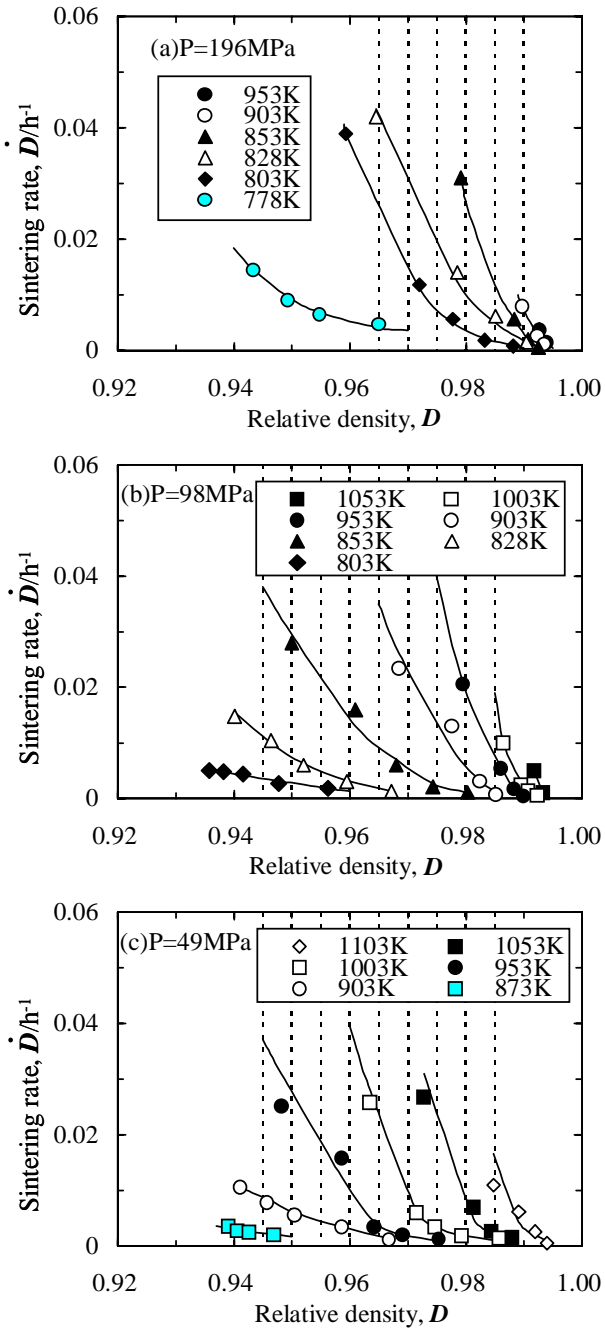


Fig. 4 Effect of relative density on HIP sintering rates of pure titanium with equiaxed structure (EG). The dashed lines indicate  $D$  values to obtain  $Q_h$ .

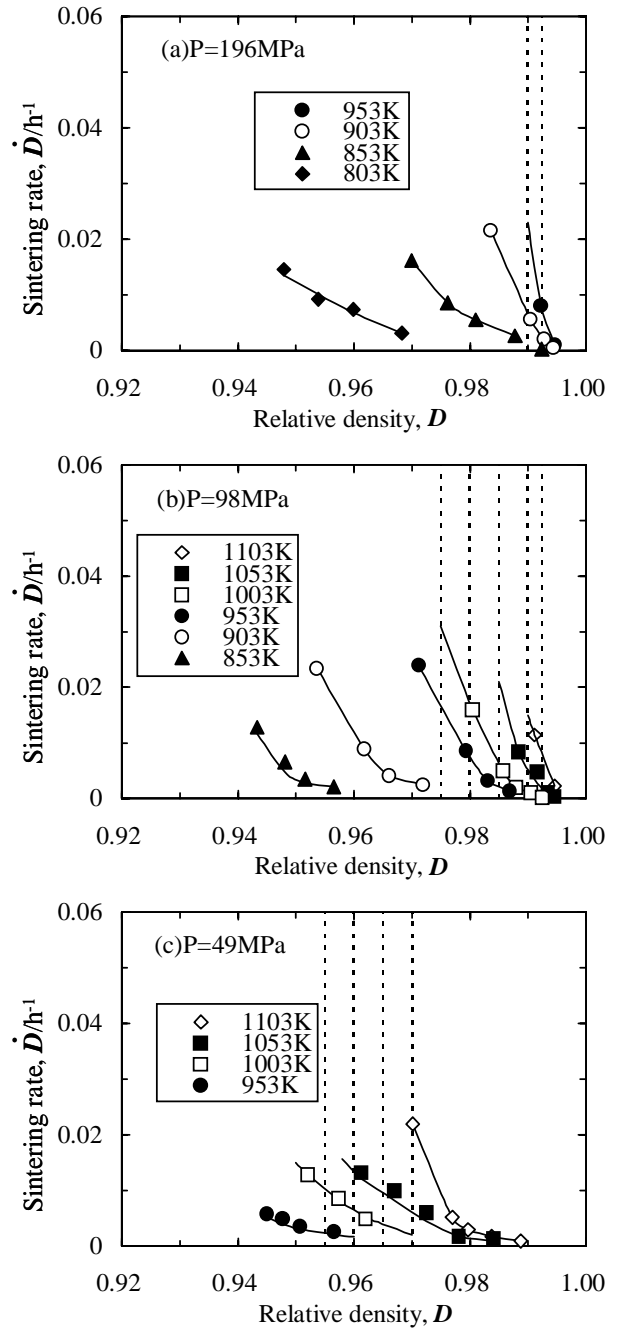


Fig. 5 Effect of relative density on HIP sintering rates of pure titanium with non-equiaxed structure (NG). The dashed lines indicate  $D$  values to obtain  $Q_h$ .

### 3.3 HIP 焼結速度の温度依存性

焼結速度  $\dot{D}$  は相対密度  $D$ 、温度  $T$  および圧力  $P$  の関数として次式の形で表される<sup>(11)-(15)</sup>。

$$\dot{D} = A_c \cdot \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) \cdot P^{n_c} \cdot f(D) \quad (1)$$

ここで、 $A_c$ ：定数、 $Q_c$ ：べき乗クリープの活性化エネルギー(Jmol<sup>-1</sup>)、 $P$ ：圧力(MPa)、 $n_c$ ：べき乗クリープの応力指数、 $R$ ：気体定数(Jmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)、 $T$ ：絶対

従来の解析結果から、等方圧条件下の最終段階の温度(K)、 $f(D) : n$  と  $D$  の関数

式(1)において、相対密度  $D = \text{一定}$  で圧力  $P = \text{一定}$  であれば、焼結速度  $\dot{D}$  は温度  $T$  だけの関数となる。そこで、Fig. 4 と Fig. 5 の  $\dot{D} - D$  のプロットをなめらかな曲線で近似した後、 $D = \text{一定}$  における (図中に破線で示す) 各温度の  $\dot{D}$  を読み取り、Fig. 6 および Fig. 7 のアレニウス・プロットを得た。

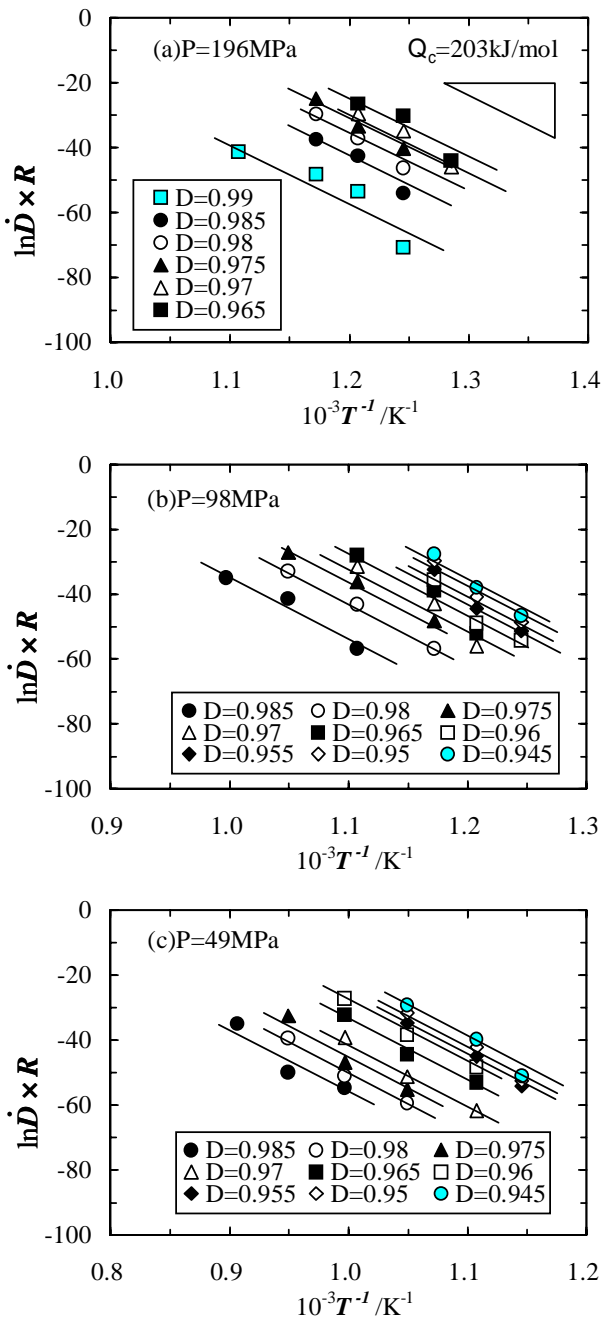


Fig. 6 Arrhenius plot of HIP sintering rate of pure titanium with equiaxed structure.

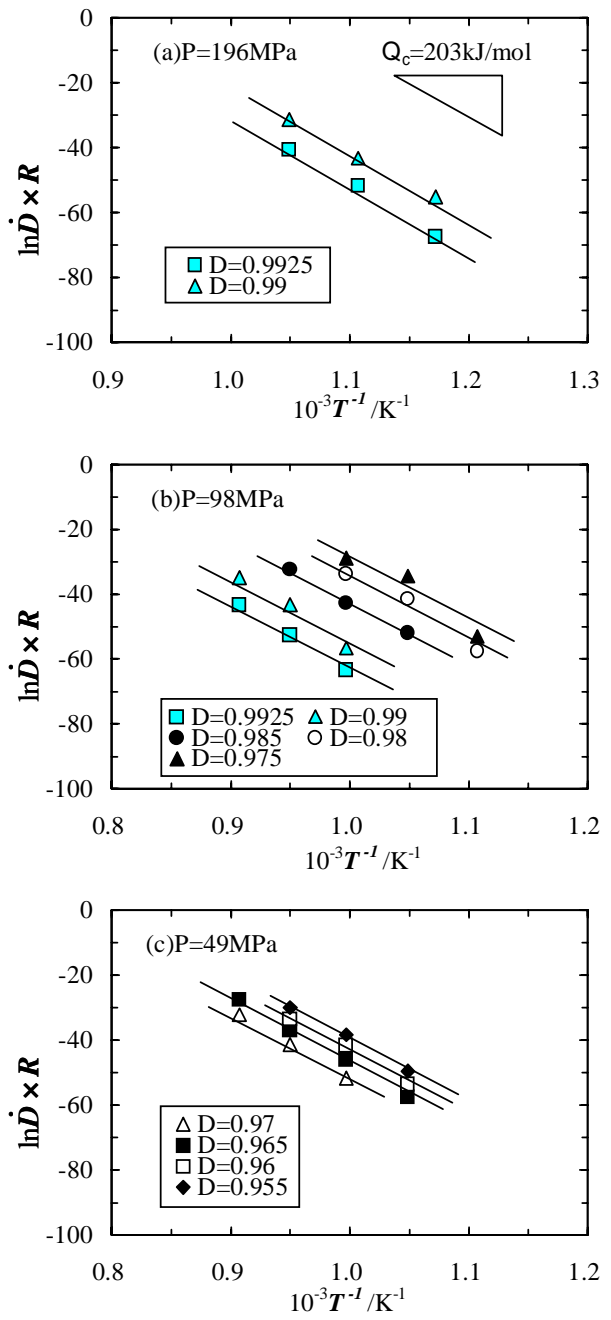


Fig. 7 Arrhenius plot of HIP sintering rate of pure titanium with non-equiaxed structure.

それぞれの直線の傾きを決定しているプロット数が少ないために、これから求められる活性化エネルギー $Q_h$ (本実験で得られたHIP焼結の活性化エネルギー)のばらつきは大きかったが、全ての $Q_h$ の算術平均から、EG組織材で $Q_h = 218\text{kJ/mol}$ (172 ~ 259kJ/mol)、NG組織材で $Q_h = 213\text{kJ/mol}$ (194 ~ 242kJ/mol)が得られた。従来求められている純チタン材料のクリープの活性化エネルギーは格子自己拡散の活性化エネルギーよりも大きな値(232 ~ 253kJ/mol)が報告されている<sup>(16)-(19)</sup>。しかし、崔等<sup>(20)</sup>の解析によると、真応力 - 真ひずみの関係から剛性率の温度依存性を考慮して求めた定常変形の活性化エネルギーは格子自己拡散の活性化エネルギーとほぼ同じ値となることが示され、定常変形の見掛けの活性化エネルギーを真応力一定の条件で求めて、 $Q_c = 202.9 \pm 2.2\text{kJ/mol}$ が報告されている。本実験で得られた純チタンのHIP焼結の見掛けの活性化エネルギー $Q_h$ はこれまで報告されているクリープの活性化エネルギー $Q_c$ に近い値であり、崔等の値よりも多少大きい実験結果のばらつきを考えると、これとほぼ一致していると言える。

以上の実験結果から、HIP過程の焼結速度の活性化エネルギーはクリープの活性化エネルギーとほぼ等しい。

### 3.4 HIP焼結速度の応力依存性

式(1)の関係は式(2)のように変形されるので、 $Q$ の値が与えられれば、圧力 $P$  = 一定の条件で、式(2)の左辺の値を $D$ に対してFig. 8のようにプロットすることができる。

ここで式(1)においてHIP実験によって求められる $A$ 、 $n$ および $Q$ をそれぞれ $A_h$ 、 $n_h$ および $Q_h$ と表している。

$$\ln \dot{D} + \frac{Q_h}{RT} = \ln A_h + \ln f(D) + n_h \ln P \quad (2)$$

Fig. 8において $D$  = 一定のときの2つの圧力 $P_1$ 、 $P_2$ の曲線の間隔は、式(2)より、 $\ln A_h$ と $\ln f(D)$ を消去した形で式(3)のように表される。

$$\left( \ln \dot{D} + \frac{Q_h}{RT} \right)_{P_1} - \left( \ln \dot{D} + \frac{Q_h}{RT} \right)_{P_2} = n_h \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (3)$$

ここで、式(3)において $P_1$ 、 $P_2$ は2つの異なる圧力を意味しており、このときの $Q_h$ は $P$ に依存しない。これより、Fig. 8において、式(3)の左辺に相当する $D$  = 一定のとき(図中に破線で示す)の2つの曲線の距離を読み取り、既知の $P_1$ 、 $P_2$ の値を用い、式(3)から応力指数 $n_h$ (本実験で得られたHIP焼結の応力指数)を算出した。 $n_h$ の平均値として、EG組織材で $n_h = 4.5$ (3.2 ~ 5.9)、NG組織材で $n_h = 4.7$ (3.5 ~ 5.6)が得られた。

従来のクリープの研究によると、純チタン材料の定常クリープの応力指数 $n_c$ の値として4.3 ~ 4.7が報告されている<sup>(16)-(20)</sup>。前出の崔等<sup>(20)</sup>の報告によると、

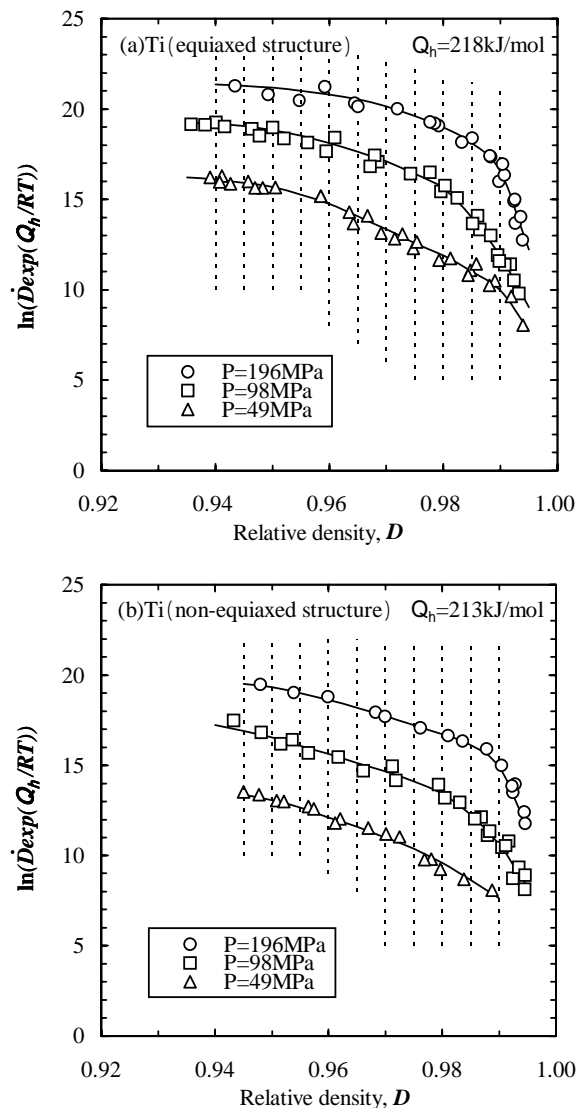


Fig. 8 Effect of relative density on  $\ln \dot{D} \exp(Q_h / RT)$  for pure titanium with (a) equiaxed and (b) non-equiaxed structure. The dashed lines indicate  $D$  values to obtain  $n_h$ .

前述したように剛性率の温度依存性を考慮しない場合、 $n_c = 4.36$  であり、本実験で得られた値  $n_h = 4.5 \sim 4.7$  に近い値を示している。

3.3 節で述べたように、HIP 焼結速度の活性化エネルギー  $Q_h$  がクリープの活性化エネルギー  $Q_c$  とほぼ等しく、また上述のように HIP 焼結速度の応力指数  $n_h$  がクリープの応力指数  $n_c$  とほぼ等しいことから、HIP 焼結速度を式(1)で表すことは妥当であると考えられる。

### 3.5 HIP 焼結速度の組織依存性

式(1)を次式のように変形すると、

$$\ln A_h + \ln f(D) = \ln \dot{D} + \frac{Q_h}{RT} - n_h \ln P \quad (4)$$

右辺の中で用いられている値  $\dot{D}$ 、 $Q_h$ 、 $n_h$  および  $P$  は実験と上述の解析結果から求められているので、左辺の値をこれらから計算によって求めることができる。ここで  $A_h$  は HIP 焼結速度式における定数でべき乗クリープ式の  $A_c$  に相当する。 $\ln A_h + \ln f(D)$  と相対密度  $D$  の関係を Fig. 9 に示す。densification に関する

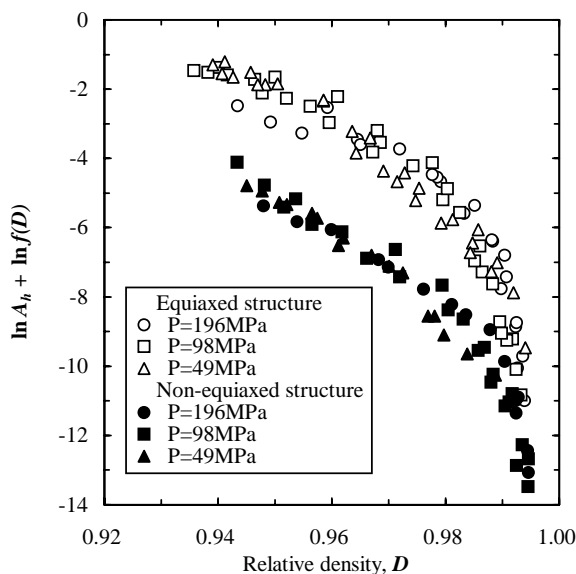


Fig. 9 Relation between  $\ln A_h + \ln f(D)$  and relative density  $D$ .

セル・モデルによれば、 $f(D)$  は空洞のまわりの応力分布とひずみ速度分布によって決定されるもので、

通常は力学的解析によって予測される<sup>(11)~(15)</sup>。 $A_h$  の値は  $f(D)$  が与えられない限り、本実験の結果から求めることはできない。従来の解析結果によると  $f(D)$  は  $D$  と  $n_h$  の関数であるが、Fig. 10 に示すように、これまでに提唱されている関数は一致していない。しかし  $n_h$  が一定であれば、 $D$  が与えられると  $f(D)$  の値は定まるので、Fig. 9 における EG 材と NG 材の縦軸の値の差は  $\ln A_h$  の値の差異によるものである。

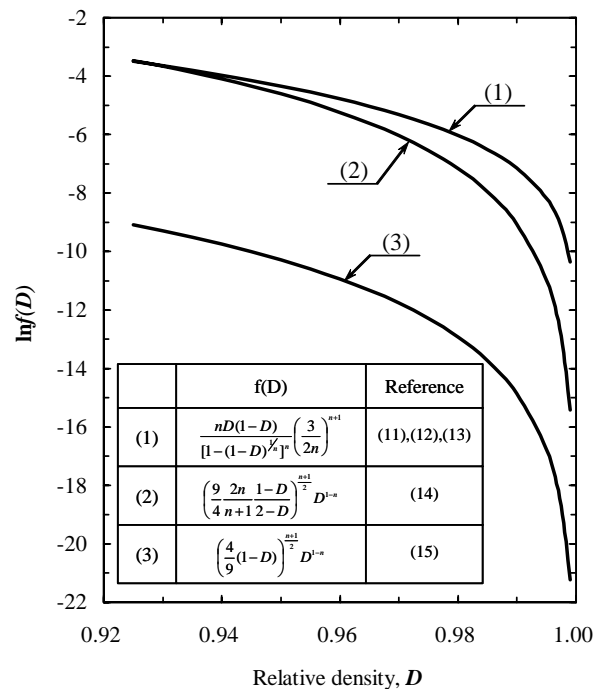


Fig. 10 The  $f(D)$  functions previously proposed by mechanistic analysis.

EG 材と NG 材をそれぞれ  $A_h$  (EG) と  $A_h$  (NG) で表すと、Fig. 9 から  $\ln A_h$  (EG) -  $\ln A_h$  (NG)  $\approx 3$  であり、 $A_h$  (EG) /  $A_h$  (NG) は約 20 と求められる。

$$\frac{A_h(\text{EG})}{A_h(\text{NG})} \approx 20$$

Fig. 4 と Fig. 5 でみられたように EG 材と NG 材の HIP 焼結速度には同じ温度と圧力で最大約 10 倍の違いがあった。以上の考察から、この焼結速度の違いは主に  $A_h$  の値の違いによるものと考えられる。また、両組織で得られる  $A_h$  の比 (約 20) と HIP 焼結速度の比 (最大 10) の違い (約 2 倍) は、それぞれの組織で得られた  $Q_h$  と  $n_h$  の違いによるものと考えられる。

崔等<sup>(20)</sup>によると、純チタンのクリープの  $A_c$  は平均粒径  $100 \mu\text{m}$  で 19、平均粒径  $1000 \mu\text{m}$  で 4 であり、結晶粒径が小さくなると  $A_c$  の値は大きくなっている。本 HIP 焼結速度の  $A_h$  に及ぼす結晶粒径の影響は、このクリープ速度におよぼす  $A_c$  の影響とよく符合している。

このように、組織の違いにより焼結速度に差が生じることから、組織制御<sup>(1)</sup>をも考慮した効率的な HIP 処理を行うために、HIP 処理を施す前における真空焼結材の組織の選択は重要である。

#### 4. 結 言

純チタン材の真空焼結材を トランザス温度以下で種々の温度、圧力および時間で HIP 処理し、HIP 最終段階の焼結速度を求め、次式を基礎とした解析を試み、以下のような結果を得た。

$$\dot{D} = A_c \cdot \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) \cdot P^{n_c} \cdot f(D)$$

ここで、 $A_c$  : 定数

$Q_c$  : べき乗クリープの活性化エネルギー ( $\text{Jmol}^{-1}$ )

$P$  : 圧力 (MPa)

$n_c$  : べき乗クリープの応力指数

$R$  : 気体定数 ( $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )

$T$  : 絶対温度 (K)

$f(D)$  :  $n$  と  $D$  の関数

(1) 相対密度が小さく、HIP 温度が高く、HIP 圧力が大きいほど焼結速度は大きい。また、同じ温度と圧力における HIP 焼結速度は、組織による影響を強く受け、結晶粒径のより大きい非等軸結晶粒組織を有する材料よりも結晶粒径のより小さい等軸結晶粒組織を有する材料で大きい。

(2) 等軸結晶粒組織を有する純チタン材料の HIP 焼結速度の活性化エネルギーとして  $Q_h = 218\text{kJ/mol}$ 、応力指数として  $n_h = 4.5$  が、非等軸結晶粒組織を有する純チタン材料の HIP 焼結速度の活性化エネルギーとして  $Q_h = 213\text{kJ/mol}$ 、応力指数として  $n_h = 4.7$  が得られた。これは崔等によって求められた純チタンのべき乗クリープ式の  $Q_c$  と  $n_c$  に近い値である。

(3) 結晶粒組織の違いによる HIP 焼結速度の違いは主として焼結速度式の定数  $A_h$  (クリープの  $A_c$  に相当する) が組織の影響を受けるためである。

#### 参 考 文 献

- (1) 隠岐貴史, 松木一弘, 畑山東明, 柳沢 平 : 日本金属学会誌, **59**(1995), 746.
- (2) A. S. Helle, K. E. Easterling and M. F. Ashby : Acta Metall., **33**(1985), 2163.
- (3) P. M. Sargent and M. F. Ashby : Scr. Metall., **16**(1982), 1415.
- (4) E. Arzt, M. F. Ashby and K. E. Easterlin : Metall.Trans., **14A**(1983), 211.
- (5) B. K. Lograsso and D. A. Koss : Metall. Trans., **19A**(1988), 1767.
- (6) M. P. Dale, K. E. Easterling and S. A. Prokopovich : Mater. Sci. Forum., **34**(1988), 863.
- (7) Yong-Mei Liu, H. N. G. Wadley and J. M. Duva : Acta Metall., **42**(1994), 2247.
- (8) B. W. Choi, Y. G. Deng, C. McCullough, B. Paden and R. Mehrabian : Acta Metall., **38**(1990), 2225.
- (9) M. Dietze, H. P. Buchkremer and D. Stoever : Met. Powder. Rep., **46**(1991), 30.
- (10) (社)チタニウム協会 : チタンの加工技術, 日刊工業新聞社, (1992), 9.
- (11) J. M. Duva and P. D. Crow : Acta metall. mater., **40**(1992), 31.
- (12) P. S. Wilkinson and F. Ashby : Acta metall., **23**(1975), 1277.
- (13) P. Sofronis and R. M. McMeeking : "文献(7)中に引用".
- (14) A. C. F. Cocks : J. Mech. Phys. Solids, **37**(1989), 693.
- (15) P. Ponte Castaneda : J. Mech. Phys. Solids, **39**(1991), 45.
- (16) G. Malakondaiah and P. Rama Rao : Acta Metall., **29**(1981), 1263.
- (17) M. Doner and H. Conrad : Metall. Trans., **4**(1973), 2809.
- (18) F. B. Cuff Jr. and N. J. Grant : The Iron Age, **170**(1952), 134.
- (19) K. Okazaki, T. Odawara and H. Conrad : Scripta metall., **11**(1977), 437.
- (20) 崔明勲, 及川 洪 : 日本金属学会誌, **49**(1985), 195.