

# チタン合金のHIP焼結速度

隠岐貴史 倉本英哲 松木一弘\* 柳沢 平\*

## HIP Sintering Rate for Titanium Alloys

Takashi OKI, Hideaki KURAMOTO, Kazuhiro MATSUGI\* and Osamu YANAGISAWA \*

The sintering rate of the final stage in HIP process of imperfectly sintered Ti-6Al-4V and Ti-13V-11Cr-3Al alloy has been investigated on the basis of power-law creep.

Activation energy and stress exponent of HIP-sintering rates of titanium alloy have the values close to the previously reported ones of creep and high temperature deformation. The HIP sintering rate is shown by the equation based on the power-law creep.

**Keywords** : Ti alloy, hot isostatic pressing, sintering rate, power-law creep, relative density

Ti-6Al-4V 合金および Ti-13V-11Cr-3Al 合金の真空焼結材の HIP 過程における HIP 最終段階の焼結速度を求め、べき乗クリープ則による焼結速度式を基礎とした研究を行った。

チタン合金の HIP 焼結速度の活性化エネルギーと応力指数は、クリープおよび高温変形の実験で求められた活性化エネルギーと応力指数に近い値である。このことから HIP 焼結速度は、べき乗クリープ則を基礎とした焼結速度式により表されることが分かった。

キーワード：チタン合金、熱間等方加圧、焼結速度、べき乗クリープ、相対密度

### 1 緒言

これまでの研究で、予め真空焼結した純チタンの予備焼結体の HIP 過程における最終段階の焼結速度に及ぼす結晶粒組織の影響について報告<sup>(1)</sup>した。そこでは、純チタンの真空焼結体の組織には等軸結晶粒組織（以後、EG 組織と略す）と不規則形状組織を含んだ非等軸結晶粒組織（以後、NG 組織と略す）が現れること、HIP 焼結速度は NG 組織を示す材料よりも EG 組織を示す材料が大きいことを示した。さらに 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<sup>(1)</sup>こと、両組織材の HIP 焼結速度の活性化エネルギーと応力指数はほぼ同じ大きさが得られるものの、べき乗クリープ則の定数  $A_c$  に相当する  $A_h$  が EG 組織材で大きいために HIP 焼結速度の違いが現れることも明らかにした。

一方、チタン合金の HIP 焼結速度、クリープおよび高温変形に関する研究は非常に少ない<sup>(2),(3)</sup>。純チタンの焼結速度とその焼結速度に及ぼす合金元素の影響を把握することは、チタン基材料の HIP 焼結機構を総合的にとらえるために重要と思われる。

そこで本研究においては、純チタンの場合と同じく、べき乗クリープ則を基礎とした実験的解析法<sup>(1)</sup>を適用し、2 種類のチタン合金の最終段階の焼結速度を見積り、活性化エネルギーおよび応力指数を求め、既に報告した純チタンの結果と合わせて総合的に検討した。扱ったチタン合金は（ + ）型の Ti-6-4 合金および 型の Ti-13V-11Cr-3Al（以後、Ti-13 と略す）合金である。

### 2 実験方法

供試粉末の組成を Table1 に示す。Ti-6-4 合金は、チタン粉末（住友シチックス株製）と Al-41.75V 合金粉末

\*広島大学大学院工学研究科

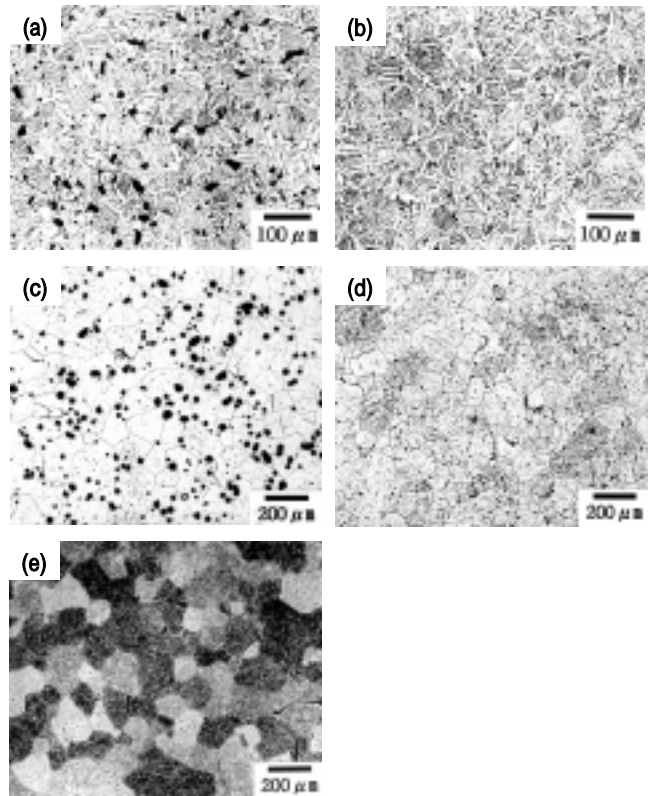
**Table 1** Chemical compositions of received powders (mass%)

Powder	Fe	Si	Cl	Mn	Mg	N	C	H	O	Ti	V	Al	Cu	P	Pb	S
Titanium	0.016	<0.010	<0.010	0.001	<0.003	0.005	0.009	0.015	0.20	Bal.	-	-	-	-	-	-
Vanadium	0.012	0.025	-	-	-	0.068	0.024	0.006	0.504	-	-	0.034	-	-	-	-
Chromium	0.028	0.010	-	-	-	0.002	0.002	-	0.07	-	-	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.0008
Al-V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	41.75	Bal.	-	-	-	-

(福田金属箔粉工業(株)製)を用い、Ti-13 合金は、チタン粉末、バナジウム粉末(三津和化学工業(株)製)、クロム粉末(三津和化学工業(株)製)および Al-41.75V 合金粉末をそれぞれの合金の組成比になるように秤量した。各材料について V 型混合機により乾式混合した後、CIP 成形(392MPa 下で 240s 間保持)した。この圧粉体のうち Ti-6-4 合金は 1373K,  $1 \times 10^{-4}$ Pa, 3h の条件で真空焼結(以後、VS と表す)し、Ti-13 合金は 1568K,  $1 \times 10^{-4}$ Pa, 3h の条件で真空焼結した(VS 材と呼ぶ)。

Ti-6-4 合金の VS 材を、49、98 および 196MPa 下で、トランザス温度(1263K<sup>(4)</sup>)以下の 873~1173K の温度範囲で 0~10h 間 HIP 処理を施した。一方、Ti-13 合金の VS 材は、24.5、49、98、147 および 196MPa 下で、本合金のトランザス温度(993~1003K<sup>(5)</sup>)上下において、0~10h 間 HIP 処理を施した。(+)相域(トランザス温度以下)においては 873~973K の温度範囲で 98、147 および 196MPa の 3 つの圧力、相域(トランザス温度以上)においては 1048~1248K の温度範囲で 24.5 および 49MPa の 2 つの圧力で行った(HIP 処理材と呼ぶ)。なお、Fig.1 に HIP 処理前後の焼結材の顕微鏡組織を示す。Ti-6-4 合金の組織はアスペクト比の小さい相と相からなる混合組織を示し、Ti-13 合金の組織は等軸結晶粒組織を示した。これらの組織のときに室温での延性が大きい<sup>(4),(5)</sup>ことから、HIP 処理に供する VS 材として用いた。また、同図に示すように、前述の焼結条件で得られた VS 材には連続空孔がほとんど見られない。HIP 処理した VS 材の寸法は約 15×25mm であり、試料の上下方向による組織の変化は確認されなかった。

本実験条件で作製した各 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。このとき、測定のばらつきの最大値は約 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(SEM と



**Fig. 1** Optical micrographs of Ti-6-4 alloy, sintered in vacuum at (a)1373K, 3h and (b)1373K, 3h + HIP'ed at 1123K, 98MPa, 0.5h and Ti-13 alloy, sintered in vacuum at (c)1568K, 3h, (d)1568K, 3h + HIP'ed at 1123K, 49MPa, 2h and (e)1568K, 3h + HIP'ed at 923K, 196MPa, 10h.

略す)を用いた。

ここで相対密度の算出には、Ti-6-4 合金の密度として  $= 4.43\text{Mg/m}^3$ <sup>(4)</sup>を、Ti-13 合金の密度として  $= 4.817\text{Mg/m}^3$ <sup>(5)</sup>を用いた。なお、時間 0 の相対密度は、所定の HIP 保持温度まで加熱した後、直ちに室温になるまで冷却した(保持時間 0)試料の相対密度である。

### 3 結果と考察

#### 3.1 焼結速度に及ぼす HIP 処理条件の影響

予め作製した VS 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 (Fig. 2 ~ Fig. 4) を調べ、  
得られた相対密度の変化量から前報<sup>(1)</sup>と同じ方法で焼  
結速度を求めた (Fig. 5 ~ Fig. 7)。

なお、本実験の条件では、同じ HIP 条件において、

純チタンよりもチタン合金の焼結速度が小さかった。  
また、Ti-6-4 合金 (( + ) 相) の焼結速度は Ti-13  
合金 (( + ) 相) の焼結速度より小さく、Ti-13 合金  
( 相) の焼結速度と同程度であった。

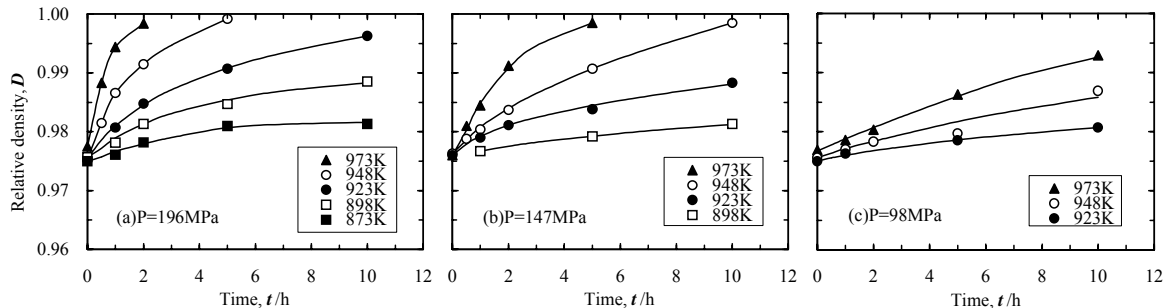


Fig. 2 Effect of HIP'ing time on relative densities of Ti-6Al-4V alloy.

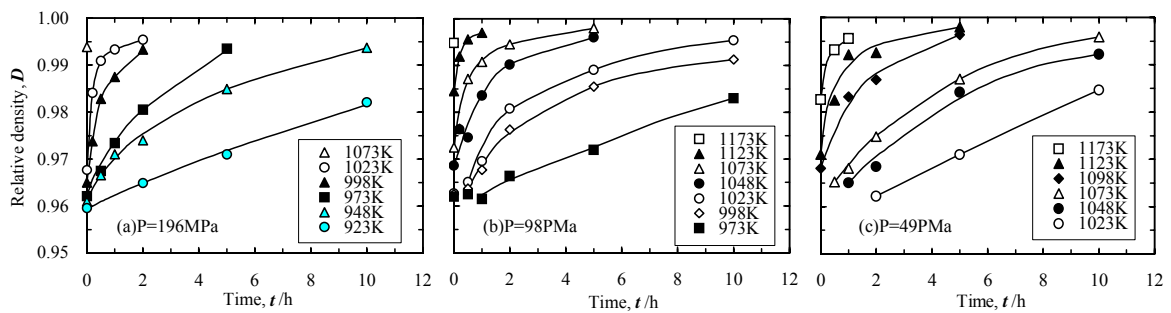


Fig. 3 Effect of HIP'ing time on relative densities of Ti-13V-11Cr-3Al alloy with ( + ) phase.

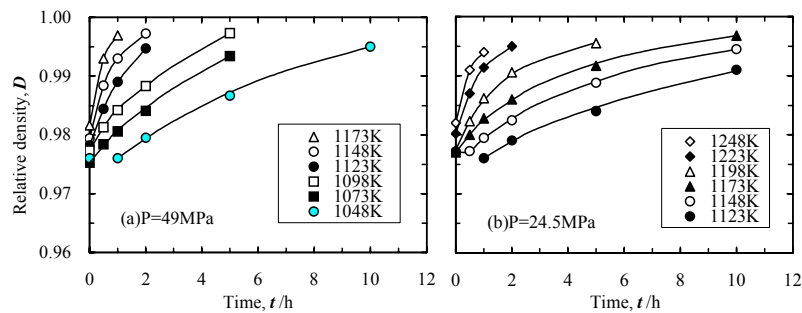


Fig. 4 Effect of HIP'ing time on relative densities of Ti-13V-11Cr-3Al alloy with (+) phase.

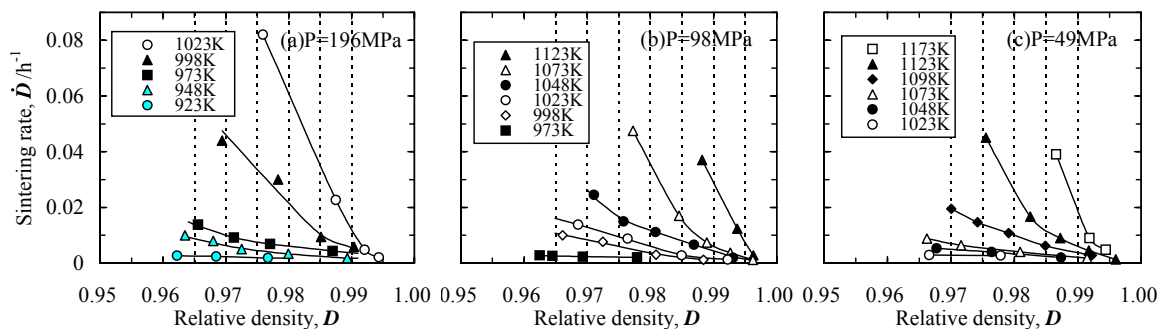
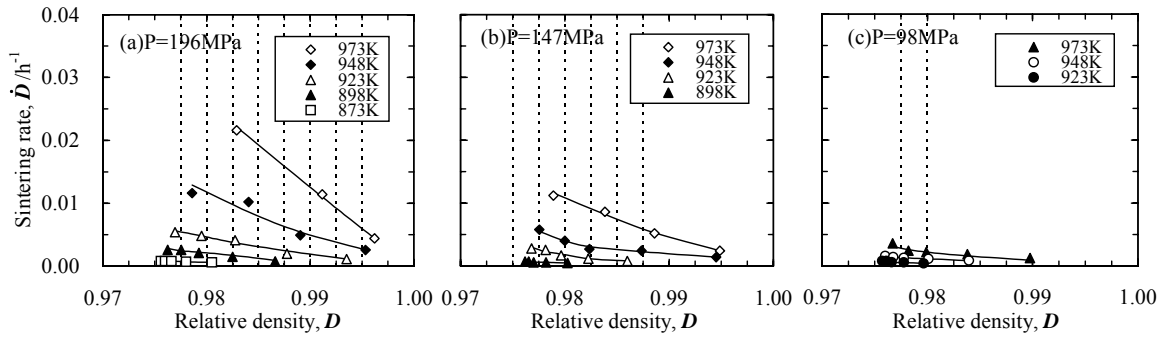
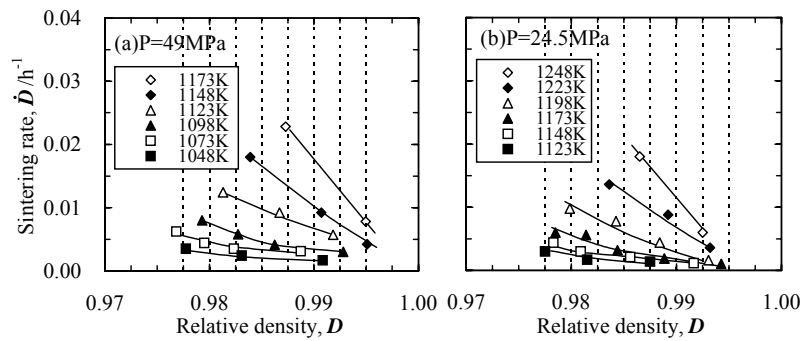


Fig. 5 Effect of relative density on HIP sintering rate  $\dot{D}$  of Ti-6-4 alloy. The dashed lines indicate  $D$  values to obtain  $Q_n$ .



**Fig. 6** Effect of relative density on HIP sintering rate  $\dot{D}$  of Ti-13 alloy with ( + ) phase. The dashed lines indicate  $D$  values to obtain  $Q_h$ .



**Fig. 7** Effect of relative density on HIP sintering rate  $\dot{D}$  of Ti-13 alloy with ( + ) phase. The dashed lines indicate  $D$  values to obtain  $Q_h$ .

### 3.2 HIP 焼結速度の温度依存性

前報<sup>(1)</sup>でも示したように、等方圧条件下の最終段階の焼結速度  $\dot{D}$  は相対密度  $D$ 、温度  $T$  および圧力  $P$  の関数として式(1)の形で表される<sup>(6)-(10)</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、 $A_c$  は定数、 $Q_c$  はべき乗クリープの活性化エネルギー ( $\text{Jmol}^{-1}$ )、 $P$  は圧力 (MPa)、 $n_c$  はべき乗クリープの応力指数、 $R$  は気体定数 ( $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )、 $T$  は絶対温度 (K) であり、 $f(D)$  は  $n$  と  $D$  の関数である。

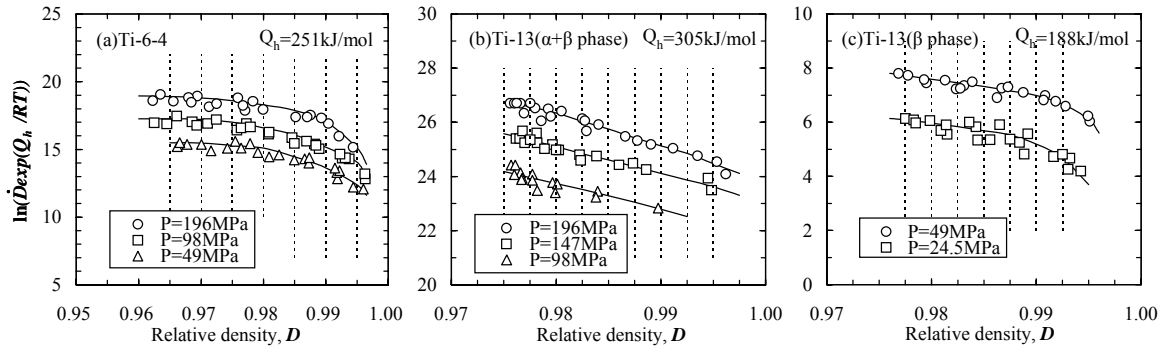
式(1)において、 $D$  および  $P$  を一定とすると焼結速度  $\dot{D}$  は温度  $T$  の関数で整理することができる。そこで、Fig. 5 ~ Fig. 7 の  $\dot{D}$ - $D$  のプロットをなめらかな曲線で近似した後、 $D = \text{一定}$  における ( 図中に破線で示す ) 各温度の  $\dot{D}$  を読み取り、アレニウス・プロット を得た。これらのアレニウス・プロットの傾きより Ti-6-4 合金の活性化エネルギー ( $Q_h$ ) として 201 ~ 292 kJ/mol が得られ、全ての  $Q_h$  の算術平均から、 $Q_h = 251 \text{ kJ/mol}$  を得た。Ti-6-4 合金のクリープの活性化エネルギー  $Q_c$

に関しては、本合金が本実験の温度域で ( + ) の 2 相であるために、熱履歴と製造プロセスの違いによる組織の影響を強く受け<sup>(11)-(14)</sup>、これまでに異なった種々の値 ( 188 ~ 276 kJ/mol ) が報告されている。本実験で得られた HIP 焼結速度の活性化エネルギー  $Q_h$  の値は、I.Palchan 等<sup>(12)</sup> ( 259 kJ/mol ) と D.Leriche 等<sup>(13)</sup> ( 252 kJ/mol ) による  $Q_c$  に近い値である。

一方、 $\beta$  相 Ti-13 合金の  $Q_h$  として 188 kJ/mol ( 153 ~ 224 kJ/mol ) が得られ、( + ) 相 Ti-13 合金の  $Q_h$  として 305 kJ/mol ( 267 ~ 346 kJ/mol ) が得られた。

純チタンおよびチタン合金の  $\beta$  相でのクリープと高温変形の活性化エネルギー ( $Q_c$ ) は自己拡散の活性化エネルギーに等しいとする報告が多くあり ( 148 ~ 177 kJ/mol<sup>(15)-(17)</sup> )、本実験における  $\beta$  相の  $Q_h$  はこれらより若干大きい、ばらつき等を考慮するとほぼ同程度の値であると考えられる。

また、Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr ( Ti-17 ) 合金<sup>(15)</sup> の ( + ) 相の  $Q_c$  として 489 kJ/mol、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al ( Ti-15 ) 合金<sup>(18)</sup> の ( + ) 相の  $Q_c$  として約 400 kJ/mol



**Fig. 8** Effect of relative density on the value of  $\ln(\dot{D} \exp(Q_h/RT))$  for (a)Ti-6-4 alloy and (b), (c)Ti-13 alloy. The dashed lines indicate  $D$  values to obtain  $n_h$ .

が報告されており、これらは 相チタン合金の  $Q_c$  よりも大きい値であり、Ti-13 合金の ( + ) 相と 相の  $Q_h$  の傾向と同じである。

### 3.3 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、式(2)の左辺の値を  $D$  に対してプロットすることができる。Fig. 8 に Ti-6-4 合金および Ti-13 合金の値を示した。Fig. 8 において、 $D$  = 一定のときの 2 つの圧力  $P_1$ 、 $P_2$  の曲線の間隔を求め、その差から式(3)の関係を用いて HIP 焼結速度の応力指数  $n_h$  を算出した。

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

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

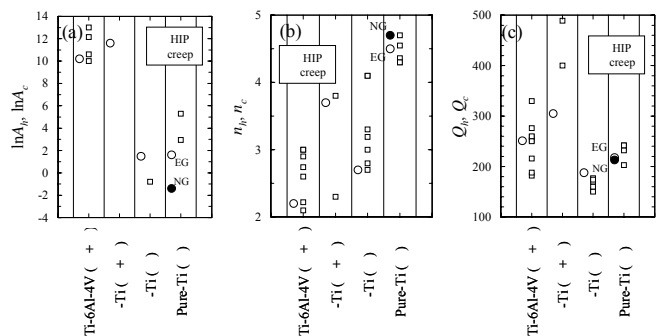
Ti-6-4 合金では、 $n_h$  = 1.9 ~ 2.5 の値が求められ、平均値として  $n_h$  = 2.2 が得られた。Ti-6-4 合金の定常クリープの応力指数として、 $n_c$  = 1.9 ~ 3 が報告されている<sup>(11)~(14)</sup>。Ti-6-4 合金の ( + ) 2 相領域における高温変形の応力指数  $n_c$  は 相純チタンのそれ (4.36<sup>(19)</sup>) よりも小さく、本合金の高温変形には両相間のすべりによる粘性変形と格子拡散によるクリープ変形を合わせ持った機構が作用しているものと考えられる。本実験で得られた Ti-6-4 合金の HIP 焼結の応力指数  $n_h$  = 2.2 はクリープの応力指数  $n_c$  の報告値とほぼ一致して、純チタンのそれ (4.5<sup>(1)</sup>) よりも小さい値である。

Ti-13 合金では、相の  $n_h$  は 2.4 ~ 3.2、( + ) 相の  $n_h$  は 3.2 ~ 4.2 のばらつきを持つが、平均値として  $n_h$  (相) = 2.7、 $n_h$  (( + ) 相) = 3.7 を得た。

相単相域における応力指数については、D.O. Northwood 等<sup>(20)</sup>が Ti-13 合金のクリープの  $n_c$  として 3.2 を求め、その他のチタン合金で 2.5 ~ 4.1 が報告<sup>(15),(17),(21),(22)</sup>されている。

一方、( + ) 2 相域のクリープの  $n_c$  は、Ti-6-4 合金で 1.9 ~ 3<sup>(11)~(15)</sup>、Ti-15 合金で 2.3<sup>(17)</sup>、Ti-17 合金で 3.8<sup>(15)</sup>が報告されている。Ti-17 合金の高温圧縮変形の  $n_c$  は他の材料に比べて大きな値 (3.8) であり、本実験で得た  $n_h$  = 3.7 に近い値である。

前報(純チタン)<sup>(1)</sup>および前節までに述べたように、これらのチタン基材料で、式(1)を基礎として求めた HIP 焼結速度の活性化エネルギー  $Q_h$  と応力指数  $n_h$  が、クリープと高温変形試験により得られた値  $Q_c$  および  $n_c$  とほぼ等しい (Fig. 9 に示す) ことから、HIP 焼結速度が式(1)で表されるとする従来の解析結果は妥当と思われる。



**Fig. 9** Comparing HIP parameters  $A_h$ ,  $n_h$  and  $Q_h$  experimentally obtained in this study with creep parameters  $A_c$ ,  $n_c$  and  $Q_c$  for Titanium base alloys shown in (a), (b) and (c), respectively. Numbers in the figures indicate references.

おわりに本研究を実施するに際して使用した HIP、CIP、雰囲気焼結炉、NC 旋盤は日本自転車振興会競輪機械工業資金補助により整備したものであることを記し、関係各位に深く感謝いたします。

#### 4 結 言

Ti-6-4 合金および Ti-13 合金の VS 材を トランザス温度の上下において、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、べき乗クリープ則による焼結速度式を基礎として解析を試みた。

得られた結論は次のように要約される。

- (1) 同じ温度と圧力において HIP 焼結速度は、相純チタンよりも Ti-6-4 合金 (  $\alpha + \beta$  ) 相 ) および Ti-13 合金が小さい。Ti-13 合金の HIP 焼結速度は、相単相域よりも (  $\alpha + \beta$  ) 2 相域で大きい。
- (2) Ti-6-4 合金の HIP 焼結速度の活性化エネルギーとして、 $Q_h = 251\text{kJ/mol}$ 、応力指数として  $n_h = 2.2$  が得られた。これは D.Leriche 等によって求められた Ti-6-4 合金のべき乗クリープ式の  $Q_c$  および  $n_c$  に近い値である。
- (3) Ti-13 合金の HIP 焼結速度の活性化エネルギーとして、相単相域では  $Q_h = 188\text{kJ/mol}$  が、(  $\alpha + \beta$  ) 相 2 相域では  $Q_h = 305\text{kJ/mol}$  が得られた。単相域における  $Q_h$  は自己拡散の活性化エネルギーにほぼ等しい。
- (4) Ti-13 合金の HIP 焼結速度の応力指数として、相単相域では  $n_h = 2.7$  が、(  $\alpha + \beta$  ) 相 2 相域では  $n_h = 3.7$  が得られた。相単相域での  $n_h$  はべき乗クリープおよび高温変形の  $n_c$  とほぼ同じ大きさであり、(  $\alpha + \beta$  ) 2 相域での  $n_h$  の値もその 2 相域のべき乗クリープおよび高温変形の  $n_c$  の値の範囲内であった。
- (5) 式(1)を基礎として求めた HIP 焼結速度の活性化エネルギー  $Q_h$  と応力指数  $n_h$  が、クリープと高温変形試験により得られた値  $Q_c$  および  $n_c$  とほぼ等しいことから、HIP 焼結速度が次式で表されるとする従来の解析結果は妥当と思われる。

#### 参 考 文 献

- (1) 隠岐貴史, 松木一弘, 畑山東明, 柳沢平: 軽金属, 51(2001), 446.
- (2) Yong-Mei Liu, H.N.G.Wadley and J.M.Duva: Acta Metall., 42(1994), 2247.

- (3) M.Dietze, H.P.Buchkremer and D.Stoever: Met. Powder Rep., 46(1991), 30.
- (4) 隠岐貴史, 松木一弘, 畑山東明, 柳沢平: 軽金属, 46(1996), 371.
- (5) 隠岐貴史, 松木一弘, 畑山東明, 柳沢平: 軽金属, 51(2001), 151.
- (6) J.M.Duva and P.D.Crow: Acta metall.mater., 40(1992), 31.
- (7) P.S.Wilkinson and M.F.Ashby: Acta metall., 23(1975), 1277.
- (8) P.Sofronis and R.M.McMeeking: "文献(1)中に引用".
- (9) A.C.F.Cocks: J. Mech. Phys. Solids, 37(1989), 693.
- (10) P.Ponte: J. Mech. Phys. Solids, 39(1991), 45.
- (11) A.Rosen and A.Rottem: Materials Science and Engineering, 22(1976), 23.
- (12) I.Palchan and A.Rosen: Metal Science, March(1978), 163.
- (13) D.Leriche, E.Gautier and A.Simon: Sixth World Conference on Titanium, (1988), 163.
- (14) S.J.Zhu, Y.X.Lu, Z.G.Wang and J.Bi: Met. Matrix Compos., (1993), 549.
- (15) 西元学, 高橋渉, 志田義明: 鉄と鋼, 78(1992), 1398.
- (16) 及川洪: 鉄と鋼, 72(1986), 271.
- (17) 久保木功, 本橋嘉信, 広橋光治: 軽金属, 45(1995), 315.
- (18) 小川欽也: 材料, 45(1996), 846.
- (19) 崔明勲, 及川洪: 日本金属学会誌, 49(1985), 195.
- (20) D.O.Northwood and I.O.Smith: Journal of Materials Science Letters, (1987), 820.
- (21) C.C.Chen: On the Forgeability of Hot-Die Processed Ti-10V-2Fe-3Al Alloy Rib and Web Forgings, "Report RD 75-118, The Wyman Gordon Co., November 1975.
- (22) N.E.Paton and C.H.Hamilton: "文献 Int. Conf. Forg. Prop. Aerosp. Mater., Vol.1977(1978), 279. ed. by H.W. Rosenberg 中に引用".