

チタン基材料の最終段階における HIP 焼結過程

隠岐貴史 倉本英哲 清水功史 松木一弘* 柳沢 平*

HIP Sintering Process in the Final Stage for Ti Base Materials

Takashi OKI, Hideaki KURAMOTO, Kohshi SHIMIZU, Kazuhiro MATSUGI* and Osamu YANAGISAWA *

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

Using the finite element method, it was evaluated that the $f(D)$ function reported by P.L. Wilkinson et al. and J. M. Duva et al. etc. is most suitable as long as based on the cell model. A_h 's could be determined using this $f(D)$ function. In addition, it was concluded that the equation of the HIP-sintering rate should be corrected by considering the trapped gas in the pore, when the initial relative density at HIP is lower than 0.97.

Keywords : Titanium, hot isostatic pressing, sintering rate, power-law creep, $f(D)$ function

純チタン、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。

有限要素法による解析から、セル・モデルによる限り $f(D)$ 関数として P.L. Wilkinson 等および J.M. Duva 等が報告している関数が最も適していると評価された。この $f(D)$ 関数を用いて各チタン基材料の A_h を求めた。

また、HIP 焼結の初期相対密度が 0.97 より小さいときにはトラップされたガスの影響を考慮することによって、焼結速度式を修正する必要があることが明らかになった。

キーワード : チタン, 熱間等方加圧, 焼結速度, べき乗クリープ, $f(D)$ 関数

1 緒言

一般的に、最終段階の HIP 焼結速度 \dot{D} はべき乗クリープ則を基礎とした速度式で表され、定数 A_h (クリープ定数 A_c に相当する) 圧力依存項 P^{n_h} (P は HIP 圧力、 n_h は指数でクリープの σ^{n_c} に相当する) 温度依存項 $\exp(-Q_h/RT)$ (Q_h は活性化エネルギーでクリープの Q_c に相当する。 R 、 T はそれぞれ気体定数、絶対温度) および相対密度依存項 $f(D)$ の積で表される。

Y.-M. Liu 等⁽¹⁾は Ti-14mass%Al-21mass%Nb 粉末のホットプレスと HIP における緻密化速度の実験値と $f(D)$ 関数 (相対密度の影響を示す関数) を用いた理論計算値⁽²⁾⁻⁽⁶⁾との比較を行ったが、両者は一致しなかった。

彼らはその原因について、ミクロ組織の違い、空洞の不均一分布および空洞形状に起因すると考察した。

M. Dietze 等⁽⁷⁾は Ti-6mass%Al-4mass%V (以後、Ti-6-4 合金と略す。なお、特に断らない限り組成は mass% である) 粉末の HIP 緻密化について、encapsulation 法による膨張計を用いた実験結果と E. Arzt 等⁽⁸⁾および P.S. Wilkinson 等⁽³⁾の理論による計算結果を比較して、実験データは少ないものの初期段階から最終段階に至る焼結速度について比較的良い一致をみた。

著者等は前報⁽⁹⁾において、純チタンの HIP 焼結速度が組織の影響を受け、等軸結晶粒 (EG) 組織を有する材料は非等軸結晶粒 (NG) 組織を有する材料よりも焼結速度が速く、これは速度式の中の定数 A_h の違いで表

*広島大学大学院工学研究科

されることを明らかにした。しかし、速度式の中の各項、特に $f(D)$ 関数が最終的にどのように表されるか確定されなかった。

そこで本研究においては、すでに報告した純チタン⁽⁹⁾と Ti-6-4 合金と Ti-13V-11Cr-3Al 合金 (以後、Ti-13 合金と略す) の 2 種類のチタン合金⁽¹⁰⁾の最終段階の HIP 焼結速度を総合的に解析し HIP 焼結速度式を算出した。 $f(D)$ 関数については、従来報告されているセル・モデルによって解析的に求められた数種の $f(D)$ 関数を有限要素法によって評価した。

2 実験方法

2.1 焼結パラメータ

HIP 焼結式の解析には、前報⁽¹¹⁾で相対密度 D より求めた \dot{D} 、 Q_h 、 n_h を用いた。求めた Q_h 、 n_h を Table 1 に示す。

Table 1 Experimentally obtained A_h , n_h and Q_h for Ti base alloys

	Ti-6-4 (+ phase)	Ti-13 (+ phase)	Ti-13 (phase)	Pure-Ti (phase, EG)	Pure-Ti (phase, NG)
A_h	3.0×10^4	1.7×10^5	5	10	0.5
n_h	2.2	3.7	2.7	4.5	4.7
Q_h (kJ/mol)	251	305	188	218	213

2.2 HIP 焼結最終段階のコンピュータ・シミュレーションの方法

セル・モデルによって解析的に求められた従来の $f(D)$ 関数⁽²⁾⁻⁽⁶⁾を評価するために、モデルの相対密度を変えて有限要素法 (FEM) による HIP 焼結最終段階の解析を行った。

Fig. 1 に計算モデルを示す。計算領域は対称条件により 1/8 球を設定した。球の外径を一定とし、球の中心に空洞 (領域 OABC) を置いて、この大きさを変えることによって初期の相対密度を調節した。メッシュ数を 500 要素とし、変形量の大きい空洞近傍の要素数を多くした。

Fig. 1 中の ADEB 面、BEFC 面および CFDA 面の垂直方向の変位を 0 とし、球面 DEF に等方圧を加えた。

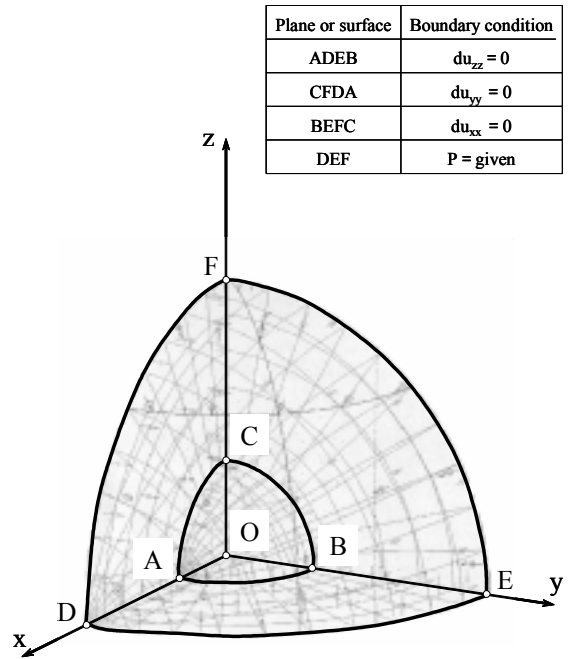


Fig. 1 FEM simulation model. (ODEF:cell, OABC:void)

計算は、等方圧力 $P = 49, 98$ および 196MPa 一定とし、温度 $T = 1003 \text{K}$ における 3 種類の相対密度 0.93、0.96 および 0.99 について行った。得られた計算結果より相対密度 D と焼結速度 \dot{D} を求めた。

計算には有限要素解析汎用ソフト I-DEAS (Ver.6, SDRC 社) を使い、計算には純チタンのヤング率として 60.3GPa ($T = 1003 \text{K}$)⁽¹²⁾、ポアソン比として 0.3、クリープ定数として $Q_c (203 \text{kJ/mol})$ ⁽¹³⁾ および $A_c (19^{(13)})$ を与えた。 $f(D)$ に対する n_c の影響を調べるために、 $n_c = 3, 4$ および 5 を与えた。

3 結果と考察

3.1 HIP 焼結速度の $f(D)$ 関数の評価

HIP 焼結速度式を式(1)に示す。

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

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^{-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) および $f(D)$: n と D の関数

本研究のチタン基材料で、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⁽¹⁰⁾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。

本来、式(1)は力学的解析結果として誘導された形であり、式(1)の定数 A の値は $f(D)$ 関数が与えられない限り、本実験結果からは求めることができない。しかし、これまでに力学解析による $f(D)$ 関数については解析法が異なる数種類の結果が報告⁽²⁾⁻⁽⁶⁾されている (Table 2 に示す)。そこで本研究では、FEM による変形解析を行い、これまでの報告による $f(D)$ 関数を評価した。 $\ln f(D)$ は次式(2)のように表される。

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

Table 2 The $f(D)$ functions previously proposed by mechanistic analysis.

No.	$f(D)$	Reference
(1)	$\frac{nD(1-D)}{[1-(1-D)^{1/n}]^n} \left(\frac{3}{2n}\right)^{n+1}$	(2),(3),(4)
(2)	$\left(\frac{9}{4} \frac{2n}{n+1} \frac{1-D}{2-D}\right)^{\frac{n+1}{2}} D^{1-n}$	(5)
(3)	$\left(\frac{4}{9}(1-D)\right)^{\frac{n+1}{2}} D^{1-n}$	(6)

コンピュータ・シミュレーションにおいて、与えた A_h , n_h , P , Q_h および T と計算により求められた \dot{D} の値を式(2)の右辺に代入して求めた $\ln f(D)$ の値を Fig. 2 のプロットで示す。すべての n およびすべての P について、式(3)で与えられる $f(D)$ 関数⁽²⁾⁻⁽⁴⁾ (Table2-No.1) とコンピュータ・シミュレーションの結果が良く一致する。なお、この $f(D)$ 関数は D.S.Wilkinson 等⁽³⁾ によって提案され、J.M.Duva 等⁽²⁾ によって一般的な多孔体の降伏関数に組み込まれ、Y.-M.Liu 等⁽¹⁾ によって実験結果と比較、考察された関数である。

$$f(D) = \frac{nD(1-D)}{\left\{1-(1-D)^{\frac{1}{n}}\right\}^n} \cdot \left(\frac{3}{2n}\right)^{n+1} \quad (3)$$

ここで実験的に求めた ($\ln A_h + \ln f(D)$) の値から式(3)

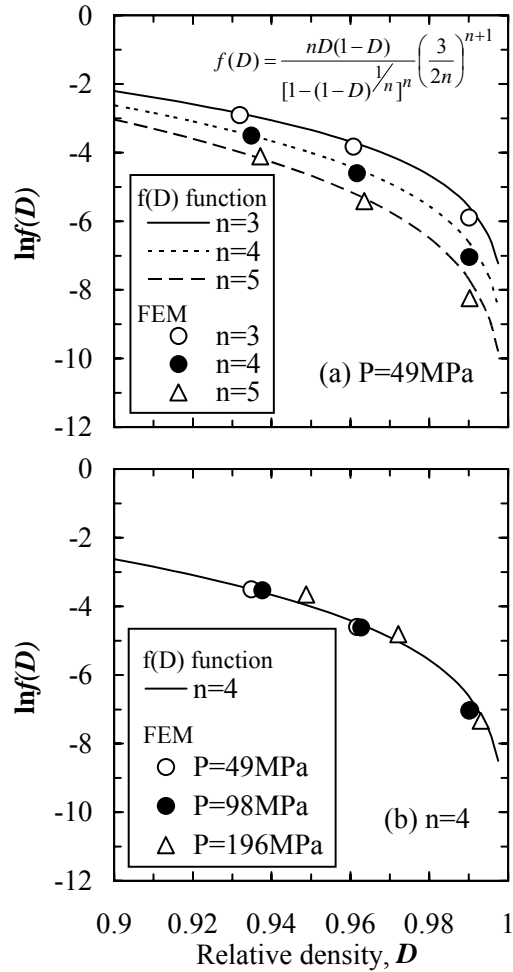


Fig. 2 Comparison of $f(D)$ values, where plots represent the result of FEM analysis and curves represent the results of mechanistic analysis, Table2-No.1, (a) $P = 49 \text{ MPa}$ and (b) $n = 4$ at $T = 1003 \text{ K}$.

の $f(D)$ を用いて $\ln f(D)$ の値を引くと、 A_h の値が得られる。これを Table 1 に示す。Ti-6-4 合金では $A_h \approx 3.0 \times 10^4$ 、(+)相の Ti-13 合金では $A_h \approx 1.7 \times 10^5$ 、相の Ti-13 合金では $A_h \approx 5$ 、さらに前報で示した等軸結晶粒 (EG) 組織の純チタンでは $A_h \approx 10$ および非等軸結晶粒 (NG) 組織の純チタンでは $A_h \approx 0.5$ となる。

また、Fig. 3 に、セル・モデルにより求められた $f(D)$ の対数値 $\ln f(D)$ および式(3)を用いて求めた A_h と実験により得られた \dot{D} 、 n_h および Q_h の値から式(2)を用いて求めた $f(D)$ の対数値 $\ln f(D)$ を示す。

各材料において、実験から求めた曲線の形状は式(3)の $f(D)$ の形状に比較的類似しており、特に、チタン合金で良い一致が見られる。しかし純チタンでは、高密度になるほど式(3)の $f(D)$ 関数との差が大きい。

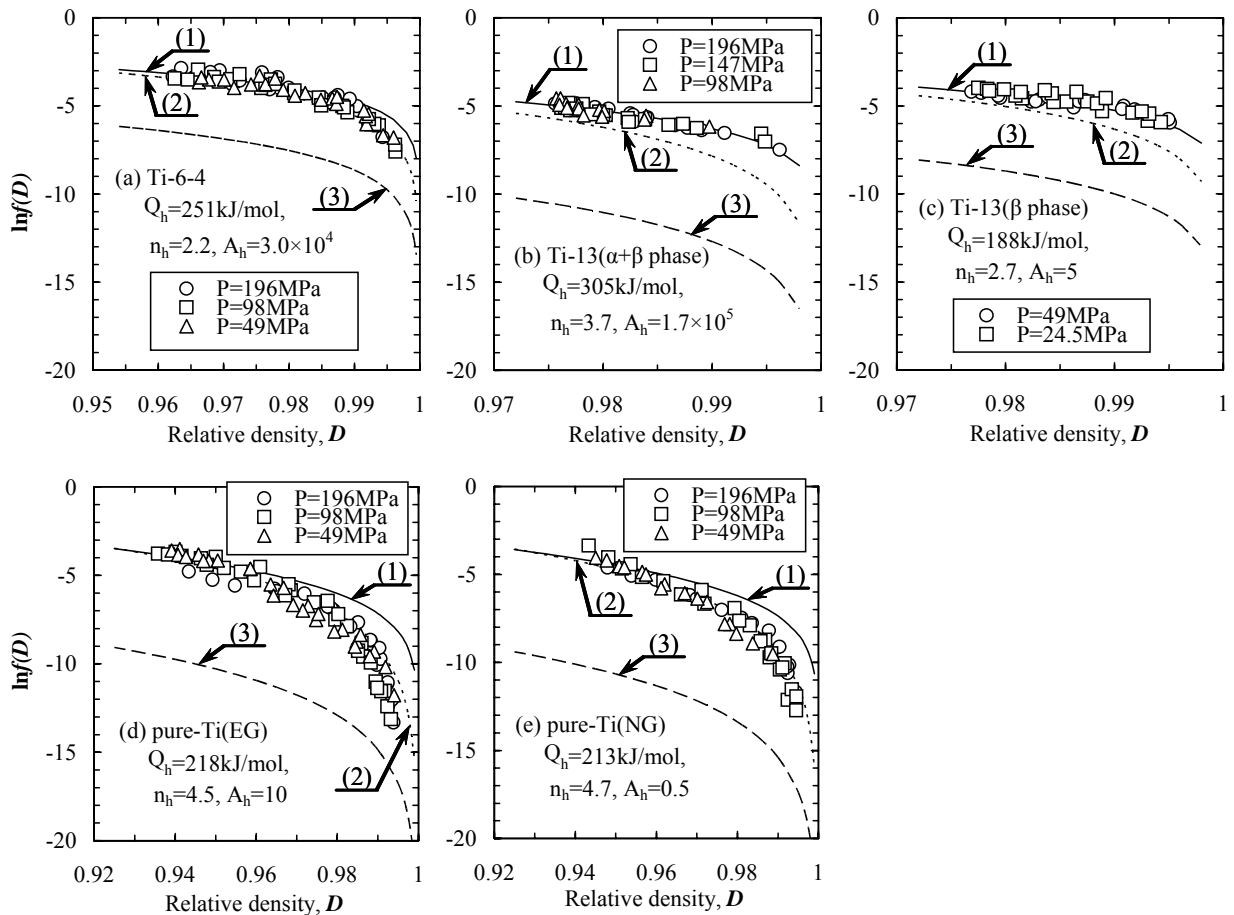


Fig. 3 Comparison of $f(D)$ values, where plots represent the values deduced from Equation (1), $\dot{D} = A_h \cdot \exp(-Q_h/RT) \cdot P^{n_h} \cdot f(D)$, using experimental results and curves represent the results of mechanistic analysis shown in table2.

Table 3 Average local area fraction $(LAF)_{av}$ and local centroid number $(LCN2D)_{av}$ of voids in sintered Titanium base alloys

Ti-6Al-4V (+ phase)			Ti-13 (+ phase)			Ti-13 (phase)			Pure-Ti (EG) (phase)		
D	$(LAF)_{av}$	$(LCN2D)_{av}$	D	$(LAF)_{av}$	$(LCN2D)_{av}$	D	$(LAF)_{av}$	$(LCN2D)_{av}$	D	$(LAF)_{av}$	$(LCN2D)_{av}$
0.984	1.10	1.11	0.988	1.23	1.29	0.988	1.23	1.27	0.981	1.19	1.17
0.990	1.09	1.12	0.994	1.28	1.20	0.994	1.16	1.19	0.987	1.28	1.25
0.996	1.00	1.17	0.998	1.25	1.29	0.996	1.18	1.29	0.991	1.27	1.34

Y.-M.Liu 等⁽¹⁾は、この違いの原因の一つに実際の材料では空洞が不均一な分布をとることを指摘している。そこで、空洞の空間分布を測定し、この影響について検討した。このとき、空間分布の評価方法⁽¹⁴⁾として、 $(LAF)_{av}$ (局所面積率の平均値) および $(LCN2D)_{av}$ (2次元の局所粒密度の平均値) を求めた。これらを Table 3 に示す。これらのパラメータは、任意の形状と大きさを持つ注目空洞の重心に中心を配置した一定の大きさを持つ測定円内に存在する空洞の面積率および個数を、

それぞれ平均面積率および粒子数 \bar{N} (等粒径球を最稠密分布になるように配列したとき、この中に含まれる注目粒子と最隣接粒子の重心点の合計数) で除し、これを全ての空洞に対して測定した値の平均値を表している。なお、コンピュータ・シミュレーションにより計算したランダム分布の場合の $(LAF)_{av}$ および $(LCN2D)_{av}$ の値は約 0.95⁽¹⁵⁾であり、この値が大きいほどクラスタリング傾向が強いことを意味している。

各材料の相対密度が0.98以上のときの空間分布パラ

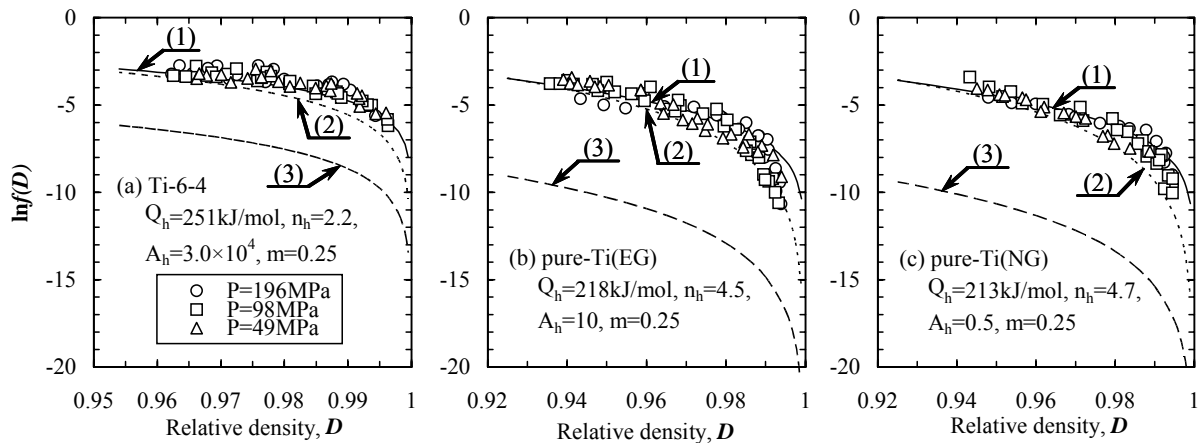


Fig. 4 Comparison of $f(D)$ values, where plots represent the values deduced from Equation (5), $\dot{D} = A_h \cdot \exp(-Q_h/RT) \cdot [P\{(1-D)/(1-D_s)\}^m]^{n_h} \cdot f(D)$, using experimental results and curves represent the results of mechanistic analysis shown in table 2.

メータの値を比較すると、純チタンと Ti-13 合金では大きな差は見られず、1.2~1.3 程度であり、Ti-6-4 合金は Ti-13 合金よりもランダム分布に近い値 1.1~1.2 を示している。以上のことから、式(3)による $f(D)$ と本実験結果から求めた $f(D)$ の値に見られる不一致の原因は空洞の空間分布の差ではないと考えられる。そこで、両者の値に良い一致が見られる Ti-13 合金では HIP 処理時の初期相対密度 (VS 材の相対密度) が大きく、不一致の大きい Ti-6-4 合金と純チタンでは、HIP 処理初期相対密度が小さいことから初期相対密度に関係すると思われる (残留ガス量は真空焼結における真空系統の能力 (排気速度等) とも関係していると思われる) 空洞内残留ガスの影響が大きいのではないかと考えた。

3.2 HIP 焼結速度に及ぼす空洞内ガスの影響

前述したとおり初期相対密度が小さいほど高密度側において、実験値と計算値の差が大きくなる傾向が強い (初期相対密度は、純チタンでは約 0.94、Ti-6-4 合金では約 0.96 および Ti-13 合金では約 0.975 である)。この原因として、HIP 処理時における VS 時に空洞内にトラップされたガスの影響⁽⁸⁾が考えられる。空洞内にガスがトラップされた場合、相対密度の上昇に伴って空洞の内圧が上昇するものと考えられる。そこで HIP に有効に作用する有効圧力 P_e を $P_e = P - P_i$ (P : 外圧、 P_i : 空洞の内圧) とし、 P_e を相対密度 D の関数として次式で表した。

$$P_e = P \left(\frac{1-D}{1-D_s} \right)^m \quad (4)$$

このとき、 D_s は HIP 処理時の初期相対密度、 m は有効圧力の効果を表す定数である。

式(4)は $D=1$ のとき $P_e=0$ 、 $D=D_s$ のとき $P_e=P$ なることを示している。 $m > 0$ のとき D が大きいほど P_i の影響を受けやすく、 m が大きいほど P_i の影響は大きい。

ここで式(1)中の P を式(4)で表わされる P_e と置き換えると式(5)が得られる。

$$\dot{D} = A_h \cdot \exp\left(-\frac{Q_h}{RT}\right) \cdot \left\{ P \left(\frac{1-D}{1-D_s} \right)^m \right\}^{n_h} \cdot f(D) \quad (5)$$

式(7)中の m を与えて補正すると、Ti-13 合金では $m=0$ 、Ti-6-4 合金および純チタンでは、ともに $m=0.25$ が適当であることが分かった。これらの m の値と式(5)を用いて求めた $\ln f(D)$ を Fig. 4 に示す。EG 組織の純チタンで $D=0.99$ 以上において計算と実験により得られた $\ln f(D)$ の間に差が見られるが全般的により一致が見られる。

空洞内ガスの影響が無視できる場合、 m は 0 となり、無視できない場合には $m=0.25$ が与えられる。

密度上昇に対する HIP 効果は、相対密度 D が 0.94⁽¹⁶⁾ ~ 0.96⁽¹⁷⁾ 以上で現れることが報告されている。粉末製造時に使用される Ar ガスが真空焼結時に生じる空洞

内へ残留することが指摘されている⁽¹⁸⁾。本実験においては D_s が 0.96 ~ 0.97 より小さいとき、真空焼結中に閉じこめられた Ar ガスが残留することが考えられ、密度上昇に対する HIP 効果はあるものの空洞内ガスの影響が現れ D_s の関数として 1/4 の指数で表されるものと考えられる。

以上のことから、真空焼結時の真空系統の能力が低いとき、初期相対密度が小さい材料では HIP 処理の際、空洞内ガスの影響を無視できないものと思われる。

おわりに本研究を実施するに際して使用した HIP、CIP、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) 有限要素法によるコンピュータ・シミュレーションの結果、セル・モデルによる限り、 $f(D)$ 関数として P.L.Wilkinson 等や J.M.Duva 等が報告している関数が最も適していると評価された。
- (2) P.L.Wilkinson 等や J.M.Duva 等が求めた $f(D)$ 関数を用いて各チタン基材料の A_h を求めたところ、Ti-6-4 合金では $A_h \approx 3.0 \times 10^4$ 、(+) 相の Ti-13 合金では $A_h \approx 1.7 \times 10^5$ 、相の Ti-13 合金では $A_h \approx 5$ が得られた。
- (3) 真空焼結時に空洞内に閉じこめられたガスの影響を考慮することにより HIP 焼結速度式の修正を行い、次式を得た。

$$\dot{D} = A_h \cdot \exp\left(-\frac{Q_h}{RT}\right) \cdot \left\{ P \left(\frac{1-D}{1-D_s} \right)^m \right\}^{nh} \cdot f(D)$$

ただし、初期相対密度 $D_s \geq 0.97$ のとき $m = 0$ 、 $D_s \leq 0.97$ のとき $m = 1/4$

参 考 文 献

- (1) Yong-Mei Liu, H.N.G.Wadley and J.M.Duva : Acta Metall., 42(1994), 2247.
- (2) J.M.Duva and P.D.Crow : Acta metall.mater., 40(1992), 31.
- (3) P.S.Wilkinson and M.F.Ashby : Acta metall., 23(1975), 1277.
- (4) P.Sofronis and R.M.McMeeking : "文献(1)中に引用".
- (5) A.C.F.Cocks : J. Mech. Phys. Solids, 37(1989), 693.
- (6) P.Ponte : J. Mech. Phys. Solids, 39(1991), 45.
- (7) M.Dietze, H.P.Buchkremer and D.Stoever : Met. Powder Rep., 46(1991), 30.
- (8) E.Arzt, M.F.Ashby and K.E.Easterling : Metall. Trans., 14A(1983), 211.
- (9) 隠岐貴史, 松木一弘, 畑山東明, 柳沢平 : 軽金属, 51(2001), 446.
- (10) 隠岐貴史, 松木一弘, 清水功史, 柳沢平 : 軽金属, 53(2003), 258.
- (11) 隠岐貴史, 倉本英哲, 松木一弘, 柳沢平 : 広島市工業技術センター年報, 17(2003).
- (12) E.S.Fisher and G.J.Renken : Phys. Rev., 135(1964), A482.
- (13) 崔明勲, 及川洪 : 日本金属学会誌, 49(1985), 195.
- (14) 柳沢平, 諸隈真嗣, 松木一弘, 畑山東明 : 鑄造工学, 73(2001), 733.
- (15) 隠岐貴史, 柳沢平, 松木一弘, 畑山東明 : 軽金属学会第 100 回春期大会講演概要, (2001), 123.
- (16) 田中紘一, 石崎幸三 : 新素材焼結, 内田老鶴園, (1987), 221.
- (17) 小泉光恵, 西原正夫 : 等方加圧技術, 日刊工業新聞社, (1988), 196.
- (18) 藤井秀樹, 藤沢和郎 : までりあ, 34(1995), 212.