

高性能チタン基複合材料の開発

斎藤卓，古田忠彦

Development of High Performance Titanium Matrix Composite

Takashi Saito, Tadahiko Furuta

要 旨

本研究は、安価な粉末冶金プロセスにより高性能なチタン基複合材料を創製することを目的とする。得られた結果を要約すると以下の通りである。

1. 安価な低純度チタン粉末（スポンジファイン）を原料とし、しかも焼結のまま（高価なHIP処理や熱処理を施さない）で、高価な溶製鍛造材を上回る疲労特性が得られる焼結チタン合金の製造法を開発した。
2. チタン基複合材料の強化相としては、従来試みられてきたSiCやTiCよりもむしろ、TiBが最適であることを見出し、上記低コスト製造プロセスを活用した新しい粒子分散型チタン基複合材料を創製した。
3. 開発チタン基複合材料は、従来の溶製鍛造法によるチタン合金よりも大幅に安価に部品製造が可能であることに加え、従来チタン合金のレベルをはるかに超えた、引張り強度、疲労強度、剛性、耐熱性、耐摩耗性を合わせ持つことが確認された。

Abstract

The purpose of the present study is to obtain a new high-performance titanium alloy matrix composite by a newly developed low cost blended elemental (BE) powder metallurgy process. TiB particle has been verified to be an ideal dispersoid for the titanium alloy matrix composite from its thermodynamical stability, interfacial matching and fatigue crack growing behavior. More than 99% dense compact of several titanium alloy matrix composites with TiB particle dispersion was obtained by the developed BE process. This process involves a slight kneading treatment of titanium sponge-fines during mixing with master alloy powders, which is followed by cold compacting to the near-net-shape and sintering in a vacuum. The developed low cost titanium alloy matrix composite is superior in tensile strength, fatigue strength, heat resistance, elastic modulus and wear resistance.

キーワード

焼結Ti合金，Ti基複合材料，TiB粒子，素粉末混合法，疲労強度，ヤング率，低コスト，耐熱性，耐摩耗性，MMC

1. はじめに

周知のように、チタン合金は軽くて強くてさびにくいという、構造用金属材料として理想的な性質を有しているため、航空・宇宙・海洋・軍事等の分野では不可欠の材料として多用されている。一方、自動車分野においても、レース用の車両には30年以上も前から、

ごく普通に使用されている材料である¹⁾。しかし、チタン部品は著しく高価なため、一般の市販車に適用することは困難と考えられてきた。

ところが、東西冷戦が終結し軍事への需要が激減したことも手伝って、近年チタンを民生品に展開しようとする動きが活発化している²⁾。中でも、大量消費が見込まれる自動車分野への進出が大いに期待されてお

り、各材料メーカーにおいて低コスト化の努力が盛んに進められている。その結果、一部の高性能車に限定はされるが、一応市販車にも使用し得るレベルに到達した^{3, 4)}。これらは、部品製造技術ならびに合金成分の改良に伴う低コスト化の努力によってようやく実現されたものであるが、残念ながら、そのまま量販車に適用できるコストレベルとは言い難い。

バブル経済が崩壊し、高性能よりも低燃費、環境保全、低騒音が求められている現在では、自動車用チタン合金にとって更に厳しい環境になりつつある。すなわち、低コスト化の要求はますます厳しく、チタンを使うことによるメリットと、それに掛けられるコストとの関係は厳密に計算され、その結果、抜本的なブレークスルーがない限り、従来技術の延長線上では、量産車への採用は以前に増して困難な状況にあると言わざるを得ない。

2. チタンの克服すべき課題

チタンよりも高価な材料は世の中に数多く存在するが、既に自動車用材料として定着しているものも少なくない。他に代替材料がないからである。ところがチタンには、鋼という、とてつもないライバルが存在する。現用の鋼より多少性能がよくとも、10倍もコストが掛かったのでは量産車には使えない。すなわち、コスト/パフォーマンスにおいて鋼を凌駕しない限り、チタンは永遠に量産車には使われそうにない。現在のチタン合金のパフォーマンスを最大限に見積もっても、部品製造コストが鋼の2倍を越えたら恐らくは見向きもされない、というのが現実であろう。したがって、量産車部品にチタン合金が使われるための条件は、徹底した低コスト化と材料としてのパフォーマンスの飛躍的向上との両立である。

それでは、まずチタン合金部品がなぜ高いかを考えると、チタンが本質的に持っている物理的・化学的性質により、溶解、鑄造、鍛造、切削、表面処理、熱処理等、部品製造にかかわるほとんどの工程が、鋼と比べ著しく高くつくためであって、原料素材が高いからだけではない。チタン合金の原料となるスポンジチタンは、通常の鋼と同等とまではいかないが、せいぜいステンレス鋼、あるいは耐熱鋼の素材とほぼ同レベルであって、その性能を考えれば自動車に使われても不思議はない。しかし、これが部品になると、価格は一

拳に10倍以上に跳ね上がってしまうために、高級品イメージができあがったわけである。

したがって、これらの製造工程をいかに低コスト化し、あるいは省略するかが第一の課題である。現在、スクラップの有効利用、インダクションスカル溶解法、金型鑄造法、冷間鍛造法、粉末冶金法、等温鍛造法、新表面処理法、等が盛んに検討されているゆえんである。

次に、チタン合金のパフォーマンス。チタン合金の比強度は、確かにマルエージ鋼をしのぐほど高いが、一方、ライバルの鋼に比べると、

弾性率(剛性)が約半分しかないため、軽量化の効果が比重差から期待されるほど大きくない、
耐摩耗性、耐焼着き性が劣るため、高価な表面処理が不可欠、

耐熱性が不十分なため、適用可能部品が限定される、等の本質的な弱点を有していることを認めなければならない。したがって、低コスト化と共にこれらの弱点を克服しなければ、量産車への適用は難しい。

3. 問題解決へのアプローチ

以上のような課題を解決し得る有望な製造プロセスとして、我々は粉末冶金法の一つである素粉末混合法に注目している⁵⁾。その理由は以下の通りである。

スポンジチタン製造時に副産物として得られる安価なスポンジファインを、そのまま原料にできる(低コスト化)。

コストアップにつながる溶解工程、熱間加工工程を一切省略できる(低コスト化)。

ニアネットシェイプ成形が可能のため、材料歩留まりが極めて高く(通常の溶製鍛造法ではせいぜい20~50%であるが、素粉末混合法では90%以上が優に可能)、それ故切削、研削等の後加工費を大幅に低減できる(低コスト化²⁾)。

粉末冶金法を用いれば、従来の溶解法では製造困難であった組成の材料も製造可能となり、したがって組織制御の自由度が飛躍的に増加するため、チタン合金の弱点を克服できる可能性を秘めている(高性能化)。

しかし、従来この方法で作製した部品は、焼結材特有の残留空孔により肝腎の材料特性、特に疲労特性が通常の溶製鍛造法に比べ大幅に劣る、という問題を有しているために信頼性を要求される強度部品には使えな

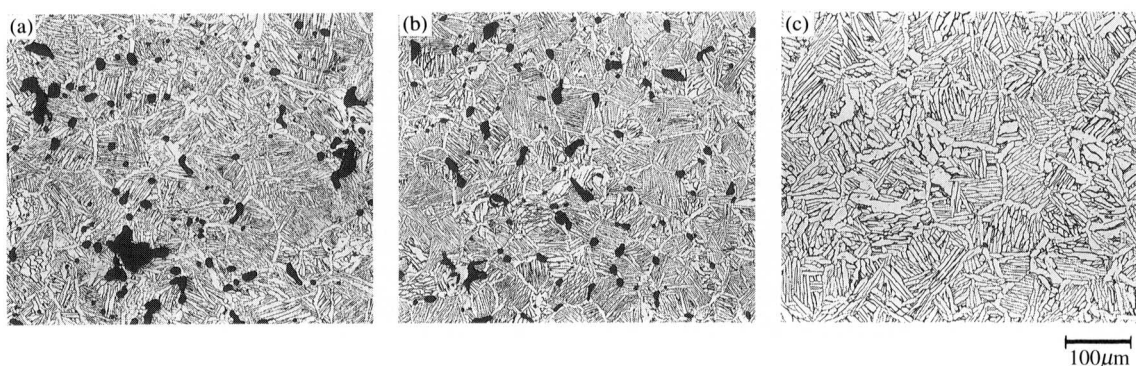


Fig. 1 Microstructures of Ti-6Al-4V alloy obtained by conventional BE methods.
(a) SPF as-sintered, (b) HDH as-sintered and (c) HDH sinter-HIPed.

いと考えられてきた⁶⁾。

そこで、我々は本製造プロセスの問題点を抽出し、それを安価に克服する方法を確立すると共に、そのコストメリットを活かした全く新しい高性能チタン基複合材料 (MMC) の開発に取り組んだ。

まず高性能材料を創製し、しかる後に低コスト化を図る、という一般的なアプローチとは異なり、素粉末混合本来の低コスト路線から一步足りとも逸脱しないという足かせをはめて開発に取り組んだ。そうでなければ量産車には絶対に使われないからである。すなわち、安価な低純度チタン粉末を原料とし、粉末成形 + 焼結のみ (HIP処理や熱処理、表面処理などのコストアップにつながる後処理は一切行わない) で部品化できなければならないという基本条件の下で、まず高強度化を達成し、次いで、剛性、耐摩耗性、耐熱性というチタン合金本来の欠点を克服する方法を検討した。

4. 新製造プロセスの開発

Fig. 1は、従来の素粉末混合法で作製した代表的なチタン合金 (Ti-6Al-4V) の組織を示したものである。(a)安価な (1,500円/kg) スポンジチタン粉末 (以後SPF粉末と略記) を使用した焼結材、(b)高価な (10,000円/kg) 極低塩素水素化・脱水素チタン粉末 (以後HDH粉末と略記) を使用した焼結材、ならびに(c)HDH粉末を使用した焼結 + HIP処理材を比較してある。使用粉末の種類によらず、焼結のままでは緻密化が不十分であり (約96 ~ 97%)、いずれも残留空孔が多量に存在している。SPF粉末使用材(a)とHDH粉末使用材(b)とを比較すると、SPF粉末使用材中の残留空孔の方がHDH粉末使用材よりも粗大かつ形状も不規則であることが分かる。

Table 1 Chemical analysis for titanium powders (mass%).

Titanium powder	O	Cl	Na	Mg	Fe	Ti
Hunter SPF	0.11	0.08	0.078	---	0.02	99.6
Kroll HDH	0.19	<0.002	---	<0.001	0.029	99.8

また、当然のことながら、HIP処理材(c)では残留空孔がほとんど認められない。このような残留空孔形態の相違が、疲労特性に直接反映されたと考えられる。

しかし、焼結チタン合金において、どの程度の大きさと量の空孔が、どの程度疲労特性に影響を及ぼすかを定量的に調査した報告は見あたらない。とにかく、SPF粉末は塩素に起因した大穴が空くからだめだ、とかSPF粉末はHIP処理しても緻密化しないからだめだ、とか言うものばかりである⁷⁾。このような理由から、世間では高価なHDH粉末を使用し、さらにHIP処理ならびに熱処理を行うことが常識化しつつある⁸⁾。しかし、これではせっかくの素粉末混合法のコストメリットが活かされないことになる。

そこで我々は、SPF粉末とHDH粉末とは何が異なると残留空孔の形態・分布に差が生じるのかを調査することから検討を開始した。Table 1に、代表的なSPF粉末 (-#100) とHDH粉末 (-#100) の化学分析結果を示す。表より、SPF粉末はHDH粉末に比べ、塩素濃度が圧倒的に高い、酸素含有量が低い、という特徴を有していることが分かる。Fig. 2は、それぞれの粉末粒子の外観を示すSEM写真である。SPF粉末は還元粉末特有のポーラスかつ不定形の粒子から成り立っているのに対し、粉碎法によって製造されるHDH粉末は単純なブロック状の形態を有している。さらに、

SPF粉末にはFig. 3に示すような巨大なNaCl粒子が介在物として混在していることが分かった⁹⁾。これは、還元処理後の洗浄（リーチング）が不十分なためと考えられる。

Fig. 4は、原料粉末による、充填密度、圧粉体密度、焼結体密度を比較したものである。チタン粉末はいずれも-#100で、強化用粉末として平均粒径40 μ mのAl-40%V合金粉末を用いてTi-6Al-4V組成になるように配合し、成形圧力は392MPa、焼結は10⁻³Paの真空中において1573Kで7.2ks行った場合の結果である。図より、SPF粉末はHDH粉末に比べ粉末充填性は低いが圧縮性に優れ、焼結性は若干劣ることが分かる。

以上述べてきた結果を総合し、SPF粉末使用材における巨大空隙の生成原因を以下のように推察した。すなわち、その粒子形状に起因する流動性の悪さからSPF粉末は極めて充填性に劣るため、粉末間でブリッジを形成しやすい。ところが、SPF粉末は低酸素のために圧縮性に優れるので圧粉体密度そのものは高くなる。しかし、粉末ブリッジ間の空隙は完全には詰まりにくく、また、介在物としての粗大NaCl粒子が空隙の閉塞、ならびに焼結時の緻密化を阻害する。このような理由から、粉末充填時に導入された粗大空隙が最終的な焼結体にも残留空隙として継承されたものと考えられる。

Fig. 5は、粉末の粒度と焼結体密度との関係を示したもので、粉末はHDH粉末を使用し、他はFig. 4と同一条件で製造したものである。図よりチタン粉末、Al-V母合金粉末ともに微粉化するほど焼結体密度は向上していることが読み取れる。従って、HIP処理を行わずに緻密化させるにはそれぞれの微粉を用いればよいことが分かる。ただし、現在市販されているチタン微粉末は含有酸素量が高く、また、チタン粉末の粒度を指定すること自体コストアップにつながるために好ましい方法とはいえない。

以上の予備検討の結果を総合して、開発の方向を次のように設定した⁹⁾。

添加用の母合金粉末はできるだけ微粉を用いる。

SPF粉末の流動性、充填性を向上させる。

粗大なNaCl介在物を、何等かの方法で除去する。

これらを低コストで具現化する方法を種々検討した結果、以下に示す方法に到達した。

すなわち、まず、低酸素の母合金粉末（粗粉）を高

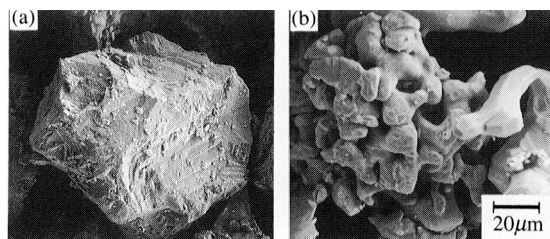


Fig. 2 Comparison of SEM morphology of (a) the HDH and (b) the SPF titanium powders.

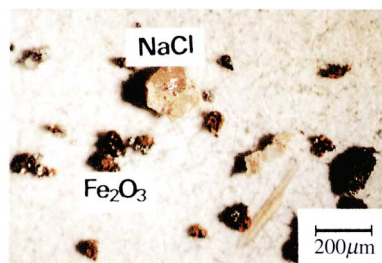


Fig. 3 Inclusion particles extracted from the SPF titanium powder.

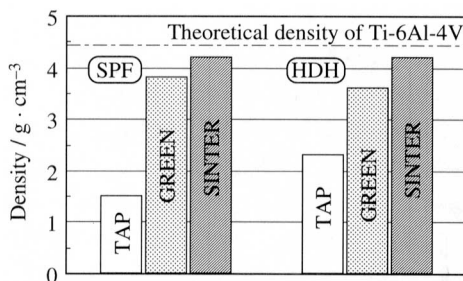


Fig. 4 Comparison of tapped, compacted and sintered densities of conventional BE Ti-6Al-4V alloy with raw titanium powder.

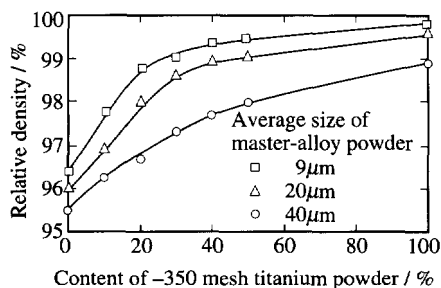


Fig. 5 Changes in sintered density of the BE Ti-6Al-4V alloy with particle sizes of titanium (HDH) and master-alloy (Al-40%V) powders.

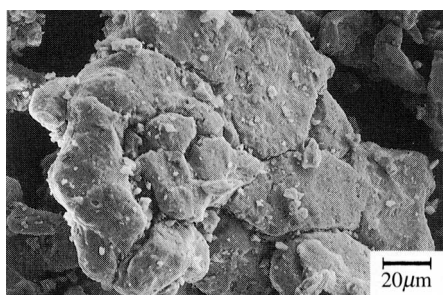


Fig. 6 SEM morphology of the kneading treated SPF titanium powder.

エネルギーボールミルにて処理して、平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の微粉とし、引き続き、ミル中にSPF粉末を投入して短時間の高エネルギー攪拌処理を施す。Fig. 6は、攪拌処理後の粉末の外観を示すSEM写真である。この処理によりSPF粉末は軽い塑性変形を受け、それらの突起部が潰され粉末表面が平滑化していることが分かる。また、この処理によって、粗大なNaCl粒子は破碎され微粉化し、チタン粉末粒子間に均一に分散するという付加的な効果がある。なお、この粉末処理により粉末の充填密度が約50%向上することが確認された。

Fig. 7は、上記処理を施したSPF粉末を用いて作製したTi-6Al-4V合金の組織である。Fig. 1に示した通常の方法に比べ、残留空孔が激減すると共に微細化し、相対密度99%以上の高密度化がHIP処理なしで達成されている。また、組織形態にも粉末処理の影響が強く現れており、粒界 α 相が消失し粒内 α 相は針状から等軸状に変化している。以後上記粉末処理を含む製造プロセスを新製造法と呼ぶ。

5. 組織制御

Fig. 8は、HDH粉末を用い、Fig. 7と同一の新製造法で作製したTi-6Al-4V合金の組織であるが、SPF粉末使用材とは全く様相が異なっている。すなわち、高純度なHDH粉末を使用すると、粉末の攪拌処理によって逆に結晶粒は粗大化し、一方、粒界 α 相は残留し、粒内 α 相も粗大な針状のままである。このことから、Fig. 7に見られた組織の等軸化は、攪拌処理に伴うチタン粉末の塑性変形よりもむしろ、SPF粉末に含まれる不純物によるところが大きいと考えられる。確認のために、HDH粉末使用材にNaCl粉末を0.2%添加して

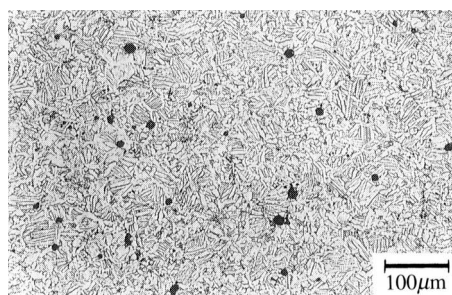


Fig. 7 Microstructure of the new BE (powder treated) Ti-6Al-4V alloy obtained by using the SPF titanium powder.

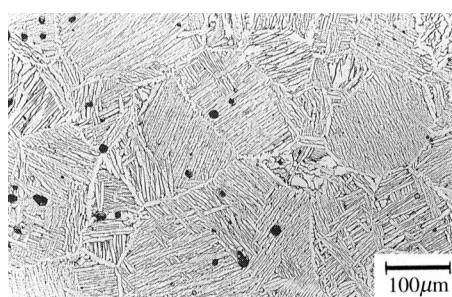


Fig. 8 Microstructure of the new BE (powder treated) Ti-6Al-4V alloy obtained by using the HDH titanium powder.

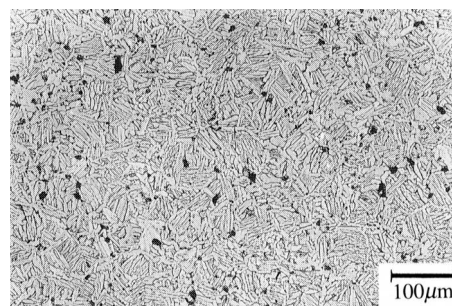


Fig. 9 Change in microstructure of the new BE (HDH) Ti-6Al-4V alloy by addition of 0.2%NaCl powder.

得られた組織をFig. 9に示すが、Fig. 7のSPF粉末使用材と全く同様の等軸組織に変化することが確認され、さらに、微量の Y_2O_3 、 YCl_3 あるいは TiB_2 粉末を添加した合金の組織も、同様に等軸化することが判明した。これらの結果から、焼結温度における β 相の粒成長は、

Table 2 Comparison table of impurity-diffusivity for several β -stabilizing elements in β -titanium at 1173K, normalized by the self-diffusivity of titanium.

Elements	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	Ti	V	Nb	Mo
Diffusivity	56	42	18	4.9	1.8	1	0.7	0.6	0.2

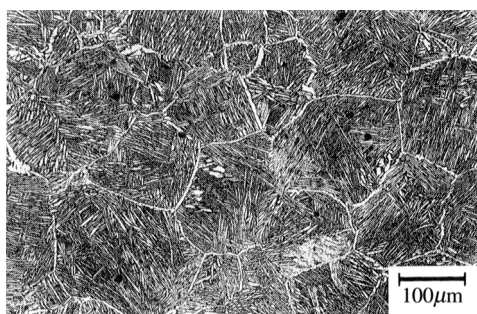


Fig. 10 Microstructure of the new BE (HDH) Ti-6Al-4V-1Mo alloy.

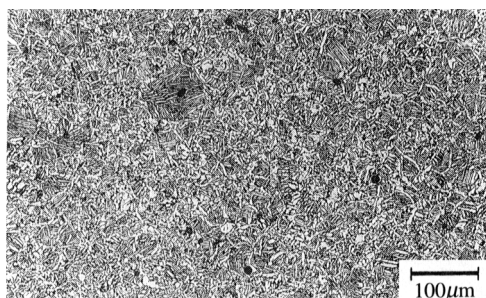


Fig. 11 Microstructure of the new BE (SPF) Ti-6Al-4V-1Mo-0.2B alloy.

チタン合金中において高温で安定な微細介在物粒子 (NaCl , Y_2O_3 , YCl_3 , TiB 等) によるピン留め効果により抑制され、さらにこれらの微細分散粒子が焼結後の冷却時の α 相の核生成挙動に影響を及ぼし、このような組織変化を惹起させたものと推察される。

一般にチタン合金の疲労特性は粗大針状組織よりも微細等軸組織の方が優れ、疲労強度は α 相の大きさ(幅)で決定されると言われている⁸⁾。このような観点からFig. 7とFig. 1の組織を比較すると、組織形態は大きく違っていても α 相の幅自体はさほど差がないこ

とが分かる。したがって、疲労特性を向上させるためには、 α 相の等軸化と共に微細化を焼結後徐冷という条件下で達成することが課題となる。

α 相は、焼結温度では β 相であったマトリックスから焼結後の冷却時に析出するので、この際の $\beta \rightarrow \alpha$ 変態を制御しなければならない。同一の冷却条件下での変態組織微細化のためには、変態温度を低下させる、

変態時の界面移動そのものを抑制する、という2通りの方法が考えられる。の変態温度は、 β 安定化元素を添加することにより低下させることが可能であり、また、の界面の易動度を低下させるためには、 α 相の析出が拡散律速で進行すると仮定すれば、 α/β 間の分配係数が1から離れた元素で、しかも変態相(α)の成長界面前方における母相(β)中での拡散が遅い元素を添加すればよいはずである。Table 2は、各種 β 安定化元素の、1173Kにおける β チタン中での不純物拡散係数¹⁰⁾を、チタンの自己拡散係数で規格化して示したものであり、これらの β 安定化元素の中ではMoが最も有望な元素であることが推察される。

Fig. 10は、Fig.8に示したHDH粉末使用材にMoを1%添加した場合の組織である。わずか1%のMo添加で α 相は著しく微細化するが、一方Moは粒内 α 相の針状化ならびに粒界 α 相を安定化する傾向が強いことが判明した。そこで、組織微細化元素であるMoとともに、前述した α 相等軸化に有効な元素であるBを添加することを試みた。Fig. 11は、Mo, Bを複合添加したTi-6Al-4V-1Mo-0.2B合金 (SPF粉末使用)の組織である。期待通り、粒内 α 相の等軸化と粒界 α 相の消失と共に組織微細化も同時に実現されており、しかも、残留空孔がベース材よりもさらに減少・微細化し、焼結のままで99.5%以上の密度に達することが分かった。

6. 機械的性質¹¹⁾

Table 3は、原料粉末、製造プロセスによる引張り特性の相違を示したものである。SPF粉末 (-#100) と市販のAl-40V母合金粉末 (平均粒径40 μm) とを用い、通常の方法で混合、成形 (CIP: 392MPa)、焼結 (10⁻³Paの真空中で1573K $\times$ 14.4ks) を行った試料(A)は、同様の条件で作製した、HDH粉末を用いた試料(B)に比べ、密度、強度にさほど大きな相違は認められないが、伸びは著しく低い。SPF粉末を用いた場合でも、Al-40V母合金に微粉 (平均粒径9 μm) を用いた(C)では、密度

Table 3 Comparison table of mechanical properties of BE titanium alloy with making conditions.

Sample	Titanium powder	Powder treat.	Al ₃ V powder	Sintered density	Maximum pore size	Tensile strength	Elong.	Alloy composition
A	SPF	none	40 μ m	96.5%	150 μ m	840MPa	3.7%	Ti-6Al-4V
B	HDH	none	40	97.0	60	870	14.5	Ti-6Al-4V
C	SPF	none	9	99.1	100	923	6.3	Ti-6Al-4V
D	SPF	kneaded	9	99.2	20	922	15.0	Ti-6Al-4V
E	HDH	none	40	100.0(HIP)	----	945	17.0	Ti-6Al-4V
F	SPF	kneaded	9	99.5	10	1010	12.5	Ti-6Al-4V-1Mo-0.2B

が99%以上に向上し、これに応じて強度も向上している。しかし、延性は若干向上するものの、(B)のHDH粉末を使用した低密度材よりも大幅に劣っている。この理由は恐らく、(C)の高密度材においても、Fig. 3に示した巨大NaCl介在物に起因する粗大空孔が少数ではあるが残留しているためと思われる。すなわち、強度は密度によりほぼ一義的に決定されるが、延性は、Fig. 1に示した組織からも明らかなように、残留空孔の量よりもむしろその形態（大きさ、形）の影響を強く受ける。これは、(E)のHIP処理を施したHDH粉末使用材の強度特性からも裏付けられる結果である。

次に、SPF粉末に強攪拌前処理を施す新製造法で作製した(D)では、強度的には(C)の高密度材とほぼ同一であるが、Fig. 7に示したように残留空孔が微細化するため、延性は(E)のHDH使用HIP処理材に近いレベルまで向上している。さらに、(D)と同一のプロセスにおいて、微量のMo, Bを添加することにより残留空孔ならびに組織を微細化した(F)では、延性は若干低下するものの、大幅に高強度化していることが分かる。

Fig. 12は、Table 3に示した各試料の疲労特性を比較した結果であるが、残留空孔ならびに組織の影響が、引張り特性よりもさらに明瞭に現れている。すなわち、残留空孔の存在しないHDH-HIP処理材(E)を基準にデータを眺めてみると、巨大空孔の残留する通常のSPF材(A)の耐久限は、(E)の約1/2の200MPaであり、またHDH焼結材(B)やSPF緻密化材(C)においても、それぞれ300MPa, 260MPaと、(E)に比べるとはるかに低い値である。これに対し、新製造法により作製したSPF材(D)の耐久限は、(E)に匹敵する400MPaまで向上している。さらに、残留空孔と組織を微細化したMo, B添加材(F)では500MPaに達している。

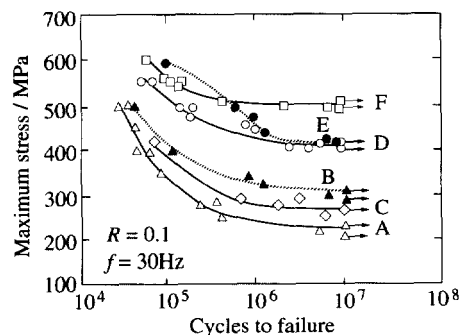


Fig. 12 Comparison of S-N curves of BE Ti-6Al-4V alloys for several conditions listed in Table 3.

以上の結果から、残留空孔の最大径が50 μ m以上の場合は、たとえ高密度化しても疲労強度の向上はわずかであるが、最大径が20 μ m以下であれば疲労特性にさほど悪影響は及ぼさないものと推察される。さらに、残留空孔が存在していても、それが10 μ m以下に管理されていれば、組織改良による高疲労強度化が十分に可能であることを示唆している。

7. 高性能複合材料 (MMC) の創製^{1,2)}

以上のように、第一の目標はほぼクリアできた。すなわち、安価な低純度SPF粉末を用いた焼結材でも、わずかな改良処理により残留空孔と組織の微細化とを図れば、高価な高純度HDH粉末を使用したHIP処理材を大幅にしのぐ材料特性が得られることが明らかとなった。

問題は第二の目標、すなわち、剛性、耐摩耗性、耐熱性というチタン合金の弱点を安価に克服することであるが、我々は、粉末冶金法では容易に粒子の複合化が可能であることに着目した。

まず、複合強化相として何を選ぶかが重要である。世間で行われているチタン基複合材料（以後MMCと略称）を調べて見ると、SiC、B、 B_4C などの繊維強化¹³⁾や、TiC粒子強化¹⁴⁾くらいしかやられていないようである。高温（1300 前後）で焼結する素粉末混合法を前提とした場合、理想的な強化相としての条件は、(1)強度、硬さ、耐熱性、剛性が高い、(2)高温から低温までチタン合金の中で熱力学的に安定、(3)強化相を構成する元素がチタンマトリックス中に固溶しにくく、チタン原子もまた強化相中に固溶しにくい（すなわち、相互固溶度が小さい）、(4)マトリックス/強化相界面が結晶学的に安定、(5)マトリックス/強化相間の熱膨張差が小さい、などを挙げることができる。しかし、上記既存の強化相は、いずれもこれらの条件を、全ては満足しないものばかりである。したがって、新しい強化相を独自に見つけなければならなかった。

最終的にたどり着いたのがTiBという化合物である¹⁵⁾。この化合物は、熱力学的性質において上記既存強化相よりもはるかに好ましいことが、平衡状態図（Fig. 13）から容易に想像でき、しかも、物理的性質、

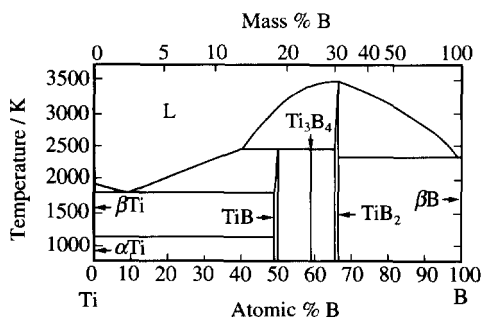


Fig. 13 Equilibrium phase diagram of Titanium-Boron binary system.

機械的性質も傑出しているばかりでなく、線膨張係数がチタン合金とほぼ等しいという、チタン基MMCの強化相として、まさに理想的な性質を有していることが判明した。Table 4 にチタン合金に対する各種強化相の性質を比較して示す。

TiBは、チタン合金の中でこそ安定であるが、それ自身単体では不安定なため、粉末として入手することはできない。そこで、原料粉末としては、硼素粉末や各種硼化物粉末を用いる。これらは焼結中にチタンと反応して、チタン合金中で安定なTiB粒子を形成する。

実際の部品製造方法としては、前章で述べた新しい素粉末混合法をそのまま適用する。すなわち、硼素源の粉末をスポンジファインと強化用母合金粉末と共に強撈拌し、混合と共にチタン粉末に変形を与え、次いでCIP成形（ラバープレス）あるいは金型成形によって部品の形状を付与した後、真空中あるいは不活性ガス中で焼結する。

8．開発MMCの組織と焼結特性

Fig. 14は、チタン粉末（HDH）にTiB₂粉末を7mass%混合して作製した圧粉体と、これを1573kで14.4ks焼結した後のX線回折を比較した結果である。Fig. 13の状態図から予測される通り、圧粉体中のTiB₂粒子は焼結時にチタンと反応して、全てTiBに変化していることが分かる。この反応は、極めて迅速に起こり、昇温後直ちに冷却した試料においても反応は全て終了していることが確認された。

Fig. 15は、SPF粉末（#-100）、Al-40V粉末（平均粒径9μm）、TiB₂粉末（平均粒径3μm）をアトライタ中で撈拌混合し、392MPaでCIP成形した後、10⁻³Paの真空中1573kで57.6ks焼結して得られた10vol.%TiB/Ti-6Al-4V MMCの組織である。10μm前後の長径を持つ板状のTiB粒子が（α+β）マトリックス中に均一に分散

Table 4 Selection of the reinforcement particle for BE titanium alloy.

Particle	Knoop hardness	Young's modulus	Linear expansion coefficient *	Maximum solubility (Matrix)	Maximum solubility (Particle)	Evaluation
TiB	28.0(GPa)	550(GPa)	$8.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	< 0.1 (at%)	~1.0 (at%)	Excellent
TiC	24.7	460	7.4	1.8	15.0	Passable
SiC	25.5	394	4.0	[unstable in Ti alloy]		Failure

*Linear expansion coefficient of Ti is $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

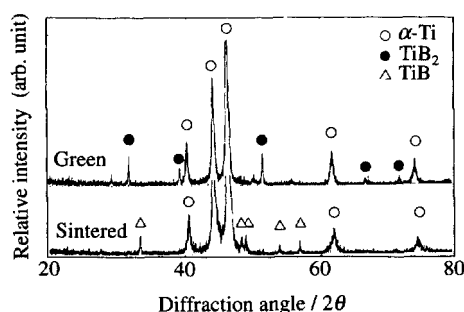


Fig. 14 XRD analysis on as-CIPed and as-sintered compacts of Ti+7%TiB₂ mixed powder.

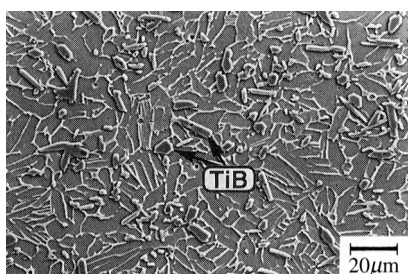


Fig. 15 SEM microstructure of the developed 10vol.%TiB/Ti-6Al-4V MMC obtained by the new BE (SPF) method.

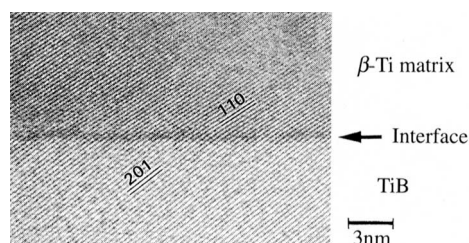


Fig. 16 A high resolution TEM image of the particle and the matrix interface in 10vol.%TiB/Ti-5Al-12Cr-3.5V MMC obtained by the new BE method.

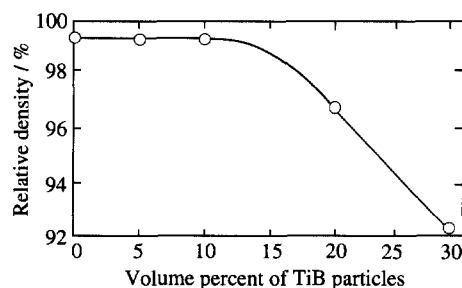


Fig. 17 Change in sintered density of the new BE TiB/Ti-6Al-4V MMC with volume percent of TiB particles.

しており、残留空孔はほとんど認められない。Fig. 16は、TiB粒子とマトリックス界面の結晶学的関係を調べるために行った高分解能TEM観察の一例である。なお、この場合の試料は、焼結温度においてマトリックスを構成する β 相を室温まで持ち来たすために、 β 安定化元素のCrを12%添加した10vol.%TiB/Ti-5Al-3.5V-12Cr MMCである。TiB/マトリックス界面は極めて整合性が高く、界面転位や歪コンターもほとんど認められないことなどから、非常に安定な低エネルギー界面であることが推察される。このことが、拡散の容易なBCC構造の β 領域において長時間焼結した後粒子が粗大化しない理由と考えられる。

Fig. 17は、粒子分散量と焼結体密度の関係を示したものであるが、新製造法を適用すれば、TiB粒子が10vol.%程度までなら、HIP処理を施さなくとも99%以上の密度が得られることが分かる。

9. 開発MMCの機械的性質¹⁶⁾

9. 1 ヤング率

Fig. 18は、通常の($\alpha + \beta$)合金であるTi-6Al-4V、ならびに α 合金であるTi-8Al-1V-1MoをそれぞれマトリックスとするMMCのヤング率をTiB分散量に対してプロットしたものである。いずれもTiB分散量と共にヤング率は直線的に向上し、特に α マトリックス材の場合10vol.%TiBで150GPaを越え、チタン合金でありながら、ほぼ鉄鋼に匹敵するレベルに達している。なお、Fig. 18で得られた結果は、A. P. Miodownikらの提唱する平均場理論に基づく複合則¹⁷⁾と極めてよく一致した。

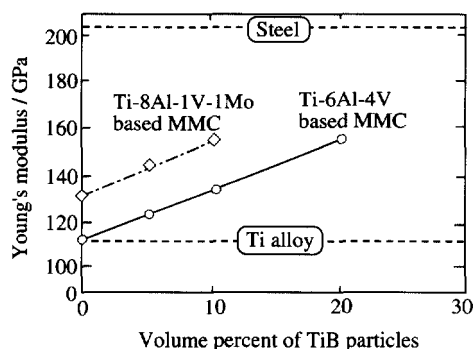


Fig. 18 Change in Young's modulus of the new BE Ti-6Al-4V ($\alpha + \beta$ type) and Ti-8Al-1V-1Mo (α type) matrix MMCs.

9. 2 引張り特性

Fig. 19は、Ti-6Al-4V基MMCの耐力と伸びの、TiB分散量に対する変化を示したものである。なお、図中には、比較のためにHDH粉末を使用したHIP処理材（密度100%）の結果も併記してある。図より、密度が99%以上の10vol.%TiBまではSPF焼結材とHDH焼結+HIP処理材とで強度差はなくTiB量と共に直線的に向上しているが、密度が96%に低下する20vol.%TiBではSPF焼結材の強度が頭打ちとなっている。また、伸びに関してはHDH-HIP処理材の方が若干優れている。

9. 3 耐摩耗性

Fig. 20は、10vol.%TiB/Ti-6Al-4V MMCのpin-on-disk摩耗試験結果の一例である¹⁸⁾。なお、相手材には炭素鋼（S45C）の焼鈍材を選び、荷重0.24MPa、すべり速度0.5m/s、すべり距離2000mとし、乾燥大気中、室温

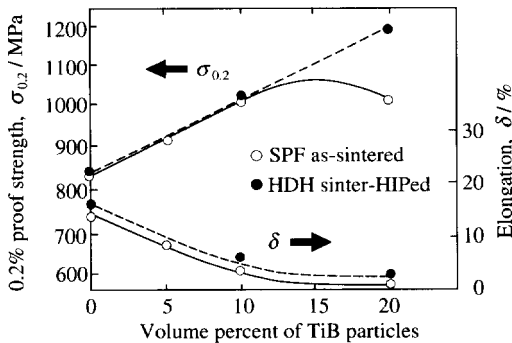


Fig. 19 Comparison of tensile properties of the new BE (SPF) and the sinter-HIPed BE (HDH) TiB/Ti-6Al-4V MMCs.

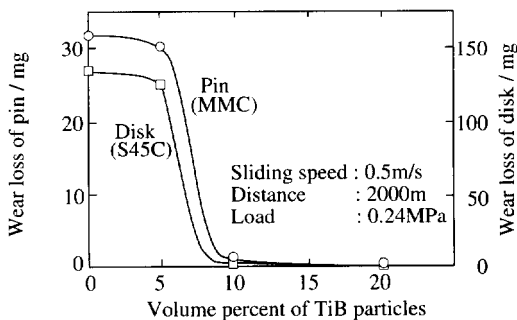


Fig. 20 Results of pin-on-disk type wear test on TiB/Ti-6Al-4V MMC, indicating change in wear losses of pin (MMC) and mated disk (JIS S45C) with TiB content.

にて行った。10vol.%TiB以上でMMC，相手材共に著しく摩耗量が低下し，代表的な耐摩耗合金として知られるStellite 6と同等以上の耐摩耗性を有することが分かった¹⁸⁾。このことは高価な表面処理を省略できることを意味する。

9. 4 耐熱性

Fig. 21は、Ti-6Al-4V合金と代表的な耐熱チタン合金であるTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo合金とをそれぞれマトリックスとする10vol.%TiB分散MMCの引張り強さの温度依存性を比較した結果である。両マトリックス材共MMC化により耐熱性が大幅に向上していることが分かる¹²⁾。

Fig. 22は、現在最も優れた耐熱チタン合金として知られるIMI834合金（Ti-6.5Al-4Sn-4Zr-1Nb-0.3Si-0.5Mo-0.65C）をマトリックスとするMMCの1073Kにおけるクリープ特性を、代表的な耐熱鋼であるSUH35（21-

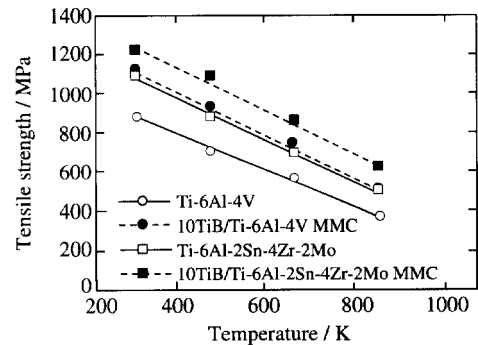


Fig. 21 Temperature dependences of tensile strength of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo matrix alloys and 10vol.%TiB reinforced MMCs.

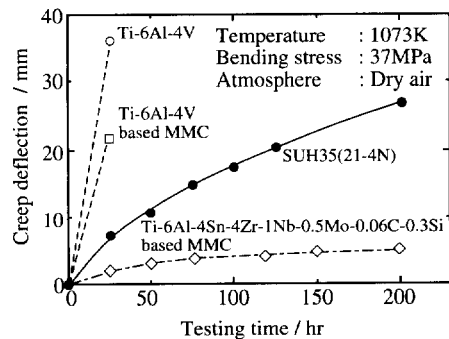


Fig. 22 Comparison of the bending creep property of the developed MMCs with the conventional 21-4N heat resistant steel at 1073K.

4N)と比較した結果である。これまでチタン合金の限界と言われてきた、900Kをはるかに越えた温度における優れた特性は注目に値しよう。

9.5 疲労特性

Fig. 23は、10vol.%TiB/Ti-6Al-4V MMCの疲労特性をマトリックス合金と比較した結果である。MMC化により、耐久限、時間強度共に大幅に向上していることが分かる。また、耐久限の向上割合は、Fig. 18に示したヤング率のそれとほぼ一致していることが判明した¹⁹⁾。このことは、マトリックス合金とMMCとの疲労破壊のモードが同一であることを示唆しており、TiB粒子/マトリックス界面において完全に応力が伝達し、それぞれのヤング率に応じて分担して応力を受け持っていることを意味する。

Fig. 24は、疲労破面における破壊起点を示すSEM写真であるが、マトリックス合金、MMC共に同様の

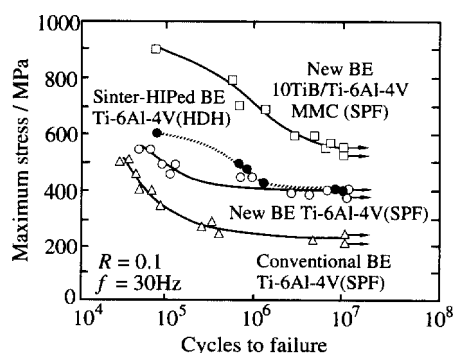


Fig. 23 Comparison of S-N curves for the conventional BE (SPF), the new BE (SPF) and sinter-HIPed BE (HDH) Ti-6Al-4V alloy and the new BE 10vol.%TiB MMC.

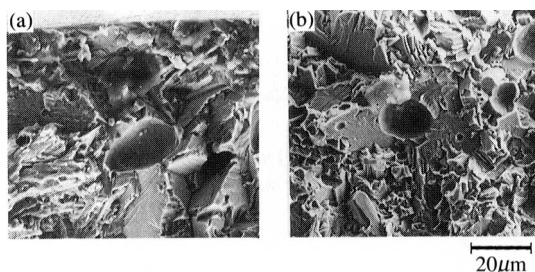


Fig. 24 SEM fractographs of fatigue fracture surface, showing origins of fatigue crack initiations in (a) Ti-6Al-4V matrix alloy and (b) 10vol.% TiB/Ti-6Al-4V MMC.

残留空孔から破壊が開始しており、TiB粒子/マトリックス界面が疲労破壊の起点には全く関与していないことが分かる。Fig. 25は、疲労破壊亀裂の進行状況を示すSEM写真であるが、疲労亀裂は通常はTiB粒子を避けて進行する傾向があり、また、粒子に遭遇した場合は一度トラップされた後粒子をカットして進行している。このことも、界面が極めて理想的に結合しており (Fig. 16)、TiBがチタン合金にとって理想的な強化粒子であることを裏付ける結果であろう。

10. 実用化の可能性

以上のように、開発チタン基MMCは材料特性的には従来のチタン合金のレベルをはるかに越えた領域にまで到達できた。しかし、問題は部品製造コストである。

Fig. 26は、本プロセスで作製した試作MMC部品の例である。安価なSPF粉末を使用し、成形+焼結のみで高性能化が達成でき、さらに、材料歩留まりはほぼ100%であり、したがって焼結後の後加工も最小限に抑えることができる。

チタン部品の製造コストの内訳は、素材コスト、成形コスト、後加工コスト、表面処理コスト、に大別される。開発したMMCの場合は、上に述べたように、 σ 、 ϵ 、 η が極めて安くすむために、部品製造コストの中で、相対的に σ の占める割合が大きくなり、物によっては、 σ が全体の半分以上を占める場合もあり得る。言い換えれば、部品の値段は原料粉末の値段で大きく左右されることになる。

ところが、数ある純チタン粉末の中でも、圧倒的に優れた性質（酸素量、部品成形能、粉末圧縮性、等軸

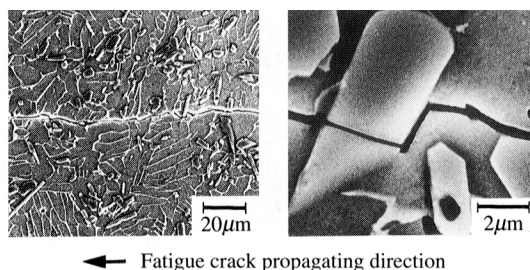


Fig. 25 Fatigue crack propagation behavior in the new BE 10vol.%TiB/Ti-6Al-4V MMC.



Fig. 26 Trial products of the new BE Ti-6Al-4V alloy (left) and the developed 10vol.%TiB/Ti-6Al-4V MMC (right).

α 組織の安定性、粒子均一分散の容易性、焼結材の機械的性質)を有していながら、しかも飛び抜けて安価であったスポンジファインの入手が難しくなってしまった²⁰⁾。すなわち、良質なスポンジファインは、現在のところ、還元温度の低いハンター法(Na還元法)でなければできないのに、クロール法(Mg還元法)によって息の根を止められつつあるからである。

良質なチタン粉末が大量に安定して、従来品なみの低コストで供給されるならば、部品単体でのコスト/パフォーマンスにおいて、現用の鋼と渡り合える高性能チタン基MMC部品の実現は十分に可能と考えられる。しかし、現在の高価なHDH粉末では、とても市販車に使えるレベルのコストで、部品を製造することは困難であろう。SPF粉末、HDH粉末を問わず、従来のような低コストチタン粉末の安定供給が望まれる。

11. おわりに

チタン=高級品というイメージを逆にとったバブル時代の商法は、少なくとも自動車の分野では、もはや通用しない。あくまでもコスト/パフォーマンスにおいて鋼と勝負しない限り、チタン部品実用化の可能性はないと思われる。

本稿で紹介した新材料は、コスト/パフォーマンスにおいて従来のチタン合金の概念を根底から覆す可能性を秘めており、チタンが量産車に使われるための何らかのブレークスルーとなり得るものと確信している。

参 考 文 献

- 1) 音羽卓: チタニウム・ジルコニウム, 40-2(1992), 76
- 2) 例えば, 工業レアメタル, No.106(1993), 57
- 3) 松原敏彦: チタニウム・ジルコニウム, 39-4(1991), 175
- 4) 虫明守行: チタニウム・ジルコニウム, 38-2(1990), 123
- 5) 斎藤卓, 古田忠彦: 豊田中央研究所R&Dレビュー, 21-1(1991), 44
- 6) Eylon, D. and Froes, F. H.: Metals Handbook, vol. 2, 10th Edition, "Properties and Selection", (1991), 647, ASM
- 7) Kim, M., Vedula, K., Chen, P. C. and Bayer, R.: Progress in Powder Metallurgy, vol.41, (1985), 173, MPIF-APMI
- 8) Hagiwara, M., Kaieda, Y. and Kawabe, Y.: Proc. Conf. PM Aerospace Mater. 87, (1988), 20, MPR
- 9) 斎藤卓, 古田忠彦: 材料とプロセス, 4(1991), 1738, 1739
- 10) Nakajima, H. and Koiwa, M.: Bull. Jpn. Inst. Met., 30(1991), 526
- 11) Saito, T. and Furuta, T.: Proc. Conf. 1993 Powder Metallurgy World Congr., (1993), 606, JPMA-JSPM
- 12) Saito, T., Furuta, T., Yamaguchi, T. and Ogino, K.: Proc. Conf. 1993 Powder Metallurgy World Congr., (1993), 642, JPMA-JSPM
- 13) Smith, P. R. and Froes, F. H.: J. Met., 36-3(1984), 19
- 14) Abkowitz, S.: Proc. Int. Conf. on P/M Aerospace and Defense Technol., vol.1(1989), 193, MPIF-APMI
- 15) 古田忠彦, 斎藤卓: 材料とプロセス, 4(1991), 1740
- 16) Saito, T., Furuta, T. and Yamaguchi, T.: Proc. Conf. 3rd Jpn Int. SAMPE Symp., vol.2(1993), 1810
- 17) Fan, Z., Tsakiroopoulos, P. and Miodownik, A. P.: Mater. Sci. Technol., 8(1992), 922
- 18) 古田忠彦, 斎藤卓, 山口登士也: 材料とプロセス, 6(1993), 618
- 19) 山口登士也, 古田忠彦, 斎藤卓: 材料とプロセス, 5(1992), 1803
- 20) 例えば, レアメタルニュース, No.1698(1993), 4

著 者 紹 介



斎藤卓 Takashi Saito
生年: 1950年。
所属: 金属材料研究室。
分野: 構成金属材料の合金設計・開発。
学会等: 日本金属学会, 日本鉄鋼協会, Am. Powder Metallurgy Inst. 会員。
工学博士。



古田忠彦 Tadahiko Furuta
生年: 1961年。
所属: 金属材料研究室。
分野: 金属材料の研究・開発。
学会等: 日本鉄鋼協会, 日本金属学会会員。