研 究

粉末冶金による Ni 基超合金の再結晶および超塑性挙動*

滝川 博**, 河合 伸泰**, 岩井 健治**

Hiroshi Takigawa, Nobuyasu Kawai and Kenji Iwai: Recrystallization and Superplastic Behaviour of P/M Nickel-Base Superalloy.

Atomized powders of MERL76 superalloy were rolled at room temperature and their recrystallization behaviour in the atomized and rolled powders was examined at various temperatures. Further, the superplastic behavior of IN100 superalloy powder compact, consolidated by hot isostatic pressing was examined at 1050°C and in the range of strain rates from $4 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ to $8 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$. The recrystallized grain size of rolled powder particle was finer than that of the atomized powders. Fine grained materials of full density were obtained at the HIP conditions of 1100°C, 90 MPa and 1 hr using both atomized and rolled IN100 powders. These HIP'ed materials showed a superplasticity and the maximum elongation of these from the rolled powder compact was 110%. This value was slightly lower than that of the materials made from the fine powder compact. The cold rolling was effective for grain refining of coarse powders, but it should be operated in a protective atmosphere to prevent the occurrence of PPB (Prior Particle Boundary).

(Received August 23, 1985)

I 諸 言

近年、省エネルギーを目的に航空機あるいは発電機用のガスタービン・エンジンは、その熱効率を上げて高性能化を図る傾向にある。このためには、エンジン部材の高温特性を改善する必要があるが、合金元素を多量に添加した材料が要求されているが、逆に加工性を著しく害して、従来の方法では製造が困難になっている。粉末冶金はこの問題を解決する 1 つの手段であり、HIP (熱間静水圧加圧) あるいは恒温鍛造という新しい加工技術によって作られる超合金は当分野で重要な役割を演じるようになってきた。とくに、ゲータライジング (Gatorizing) と呼ばれる鍛造方法は、IN 100 超合金粉末から最新の高性能ジェット・エンジン用のコンプレッサーあるいはタービンのディスクを商業生産することに成功している¹⁾。この方法では、微細結晶をもった超合金のビレットを粉末押出法で作製し、超塑性を利用して複雑形状に鍛造する。しかし、この方法は、大径押出材を用いて大型部品を製造する場合、押出中心部と外周部で変形量が異なり、均一に微細結晶粒を得ることが困難であり、かつ大容量の押出プレスも必要とするなどの欠点を有しているといわれている。

いっぽう、金属に再結晶温度以下で予歪を付加し、続いて再結晶温度以上に加熱すると結晶粒が微細化することは従来よく知られている。しかし、金属粉末の場合に

は過剰に冷間加工を行うと粉末が硬化するので、従来の冷間成形—焼結工程において、当技術は粉末成形に対して有害と考えられてきた。ところが、最近の熱間粉末成形技術の発展とともに粉末の冷間加工も認められるようになり、熱可塑方法 (Thermoplastic Processing) として研究されるようになってきた²⁾。つまり、ボールミル、アトライター、圧延などの手段によって個々の粉末粒子に歪エネルギーを付与すると、金属粉末の再結晶温度が低下し、その低下した再結晶温度以上に加熱すると微細結晶組織となり、微細結晶超塑性の発生しやすい熱可塑状態が得られ、通常必要とするよりも低温、低応力で粉末の固化、あるいは塑性加工が可能となる。この場合、粉末粒子単位で結晶の微細化が起こるので、前述の押出法のような不均一さはなく、大型品でも均一な組織が期待できる。しかし、この技術の歴史は比較的浅く、とくに超塑性特性については報告がない。

本研究では、ガスアトマイズ法で作った超合金粉末を粉末圧延装置で冷間加工し、種々の温度で熱処理を施して再結晶挙動を把握するとともに、HIP による成形条件を検討した。さらに、得られた最適条件で成形した材料の超塑性特性を求め、超塑性鍛造に適した微細結晶材を作る方法として、当技術の可能性を検討した。

* 昭和60年8月23日受理。

** (株)神戸製鋼所材料研究所, 〒651 神戸市中央区脇浜町1-3-18.

Table 1 Chemical composition of atomized powders (Alloy: MERL 76)

(wt%) (ppm)												
C	Cr	Co	Mo	Al	Ti	Hf	Nb	B	Zr	Ni	O	N
0.02	12.2	18.6	3.16	4.97	4.33	0.41	1.32	0.02	0.07	Bal	66	18

Table 2 Chemical composition of atomized powders (Alloy: IN100)

(wt%) (ppm)												
C	Cr	Co	Mo	Al	Ti	V	B	Zr	Ni	O	N	
0.06	12.5	18.3	3.18	5.10	4.41	0.74	0.02	0.05	Bal	77	24	

II 実験方法

II-1 再結晶挙動および HIP 成形条件の把握

予め成分を調整した超合金のメルティング・ストックを 100 kg の真空溶解炉で溶解し, Ar ガスアトマイズにより噴霧化した. 得られた MERL 76 合金粉末の成分を Table 1 に示す. この粉末を $-28+60$ メッシュ ($246\sim 598\mu\text{m}$) と -200 メッシュ ($74\mu\text{m}$ 以下) の 2 種類に分級した. それぞれの粉末を, 粉末圧延用双ロール (ロール径 300mm) のロール面距離を 0mm に設定し, 回転数 3rpm , パス回数 1 回, 室温で圧延した. 再結晶挙動を調べるために, 上記 2 種類の粒度のアトマイズ粉末, 圧延粉末を, 温度 $1000, 1050, 1100, 1150^\circ\text{C}$, 保持時間 1hr , 10^{-3}Torr の真空中で加熱した. それぞれの粉末のかたさを荷重 200g のマイクロビッカースで測定し, 5 点の平均を求めた. また, 研磨した粉末をカーリング液 ($\text{CuCl}_2+\text{HCl}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) で腐食して, 光学顕微鏡にて再結晶粒を観察した. HIP 成形は, ステンレス製のカプセルに粉末を充填し, 10^{-5}Torr の真空中で 200°C , 1hr 加熱脱気した後, 密封した材料を供した. HIP 条件は, 温度 $1000, 1050, 1100, 1150^\circ\text{C}$, 圧力 90MPa , 保持時間 1hr で, 成形後, カプセルを機械加工で除去したのち, 超合金の密度をアルキメデスの原理による水浸法で測定し, またカーリング液腐食による組織観察を行った.

II-2 超塑性挙動の把握

II-1 と同じ方法で IN 100 合金粉末を製造した. 粉末の成分を Table 2 に示す. この粉末を -100 メッシュ

Fig. 1 Dimension of specimen for tensile test (mm).

($147\mu\text{m}$ 以下), $-100+325$ メッシュ ($44\sim 147\mu\text{m}$), -325 メッシュ ($44\mu\text{m}$ 以下) の 3 種類に分級し, $-100+325$ メッシュの粉末だけを II-1 と同じ条件で圧延した. これらの粉末を II-1 と同じ条件でカプセルに充填密封し, 1100°C , 90MPa , 1hr の条件で HIP 成形した. HIP 成形材から Fig. 1 に示す引張試験片を切り出し, 島津製作所製オートグラフにより温度 1050°C , 歪速度 $4\times 10^{-5}\sim 8\times 10^{-3}\cdot\text{sec}^{-1}$ の条件で引張試験を行って変形抵抗, m 値, 全伸びを測定した.

III 実験結果と考察

III-1 再結晶挙動と HIP 成形条件

予歪を付加するために超合金粉末を冷間で圧延したが, Photo. 1 に示すように圧延粉末粒子には割れなどの欠陥は認められず, 平均アスペクト比 (圧延した粉末粒子の平均直径を平均粒子厚さで割った値) が 2.5 以上の良好な圧延粉末が得られた.

-200 メッシュのアトマイズ粉末, 圧延粉末の熱処理温度とその粒子かたさの関係を Fig. 2 に示す. 室温における圧延粉末粒子のかたさは $\text{MHv}650$ と, アトマイズ粉末粒子のかたさよりかなり高く, 冷間圧延により硬化していることがわかる. しかし, 1000°C 以上に加熱すると圧延粉末粒子のかたさは著しく低下し, アトマイズ粉末粒子のかたさとはほぼ同じ値を示す. アトマイズ粉末粒

Photo. 1 SEM photographs of MERL 76 powder particles (-200mesh): (a) atomized powder, (b) rolled powder

Fig. 2 Relation between heating temperature and microhardness of MERL 76 powder particle (-200 mesh).

子のかたさが熱処理によりわずかに高くなっているのは、真空加熱後の冷却中に微細な2次の γ' が析出したためであり、後述の組織観察によって示される。

アトマイズ粉末、圧延粉末の熱処理による粒子組織の変化を Photo. 2, 3 に示す。Photo. 2 よりアトマイズ粉末粒子は室温で微細なデンドライト組織を示しているが、1000°C に加熱すると再結晶が始まっており、結晶の球状化が認められる。加熱温度の上昇とともに結晶の粗大化が進行し、1150°C では平均の結晶粒径が 42.5 μm である。いっぽう、Photo. 3 の圧延粉末粒子の場合、圧延方向にデンドライトのフローが認められる。加熱により球状化が始まるが、1000°C ではまだ圧延の方向性が認められる。同一の加熱温度でも、圧延粉末粒子の結晶粒はアトマイズ粉末粒子の結晶粒に比べて極めて微細である。これらの粉末の加熱温度と結晶粒径の関係を Fig. 3 に示す。圧延により粒子に予歪を付加した場合には、1000~1100°C の温度範囲でその結晶粒径は 3 μm の微細粒になっており、1150°C の加熱温度では 23 μm に成長するものの、この値はアトマイズ粉末の場合の約 1/2 である。

つぎに、アトマイズ粉末、圧延粉末を HIP 成形した

Photo. 2 Optical macro and microstructures of MERL 76 atomized powder particles heated at various temperatures (-28+60 mesh).

Photo. 3 Optical macro and microstructures of MERL 76 rolled powder particles heated at various temperatures (-28+60mesh).

場合の HIP 温度と成形体の密度の関係を Fig. 4 に示す。粗粒粉末（-28+60メッシュ）は微粒粉末（-200メッシュ）に比べて一般に同一条件では密度が上昇しにくい。粗粒粉末の場合、圧延により歪を付加することによって緻密化が促進されていることが認められる。いっぽう、微粒粉末の場合には予歪の効果は明確ではないが、いずれにしても HIP により100%の密度の材料を得るためには 90 MPa で 1100°C 以上の温度が必要である。これらの HIP 成形体の組織を Photo. 4 に示す。1000°C の HIP では全ての組織に空隙が認められるが、その存在状態は粗粒粉末より微粒粉末を用いた場合に、またアトマイズ粉末より圧延粉末の場合に少なくなる傾向がある。いっぽう、1100°C になると Fig. 4 でも示

たように100%の密度比が得られ、そのときの結晶粒は粗粒粉末の場合よりも微粒粉末の方が、またアトマイズ粉末の場合より圧延粉末の方が小さい。

Ⅲ-2 超塑性挙動

1050°C で歪速度を種々かえて引張試験を行った結果得られた歪速度と変形抵抗の関係を Fig. 5 に示す。材料の変形抵抗は実際の鍛造プロセスにおいては非常に重要な因子である。この変形抵抗は、鍛造プレス能力あるいは金型の寿命を考慮した場合には出来る限り低いことが望ましい。Fig. 5 より、原料粉末が粗粒粉末、圧延

Fig. 3 Relation between heating temperature and grain size of MERL 76 powder particle (-28+60 mesh).

Fig. 4 Relation between HIP temperature and relative density of MERL 76 compact.

Photo. 4 Microstructures of MERL 76 compacts HIP' ed at 1000°C and 1100°C.

Fig. 5 Relation between strain rate and flow stress of IN100. $\bar{D}$: mean particle size, GS: grain size.

粉末、微粒粉末の順番に HIP 成形体の変形抵抗が小さくなり、原料粉末は平均粒径が $74 \mu\text{m}$ で、このなかでは最も大きいにもかかわらず、これを圧延した粉末の HIP 材料の変形抵抗が、粉末粒径 $43 \mu\text{m}$ の材料よりも小さいのは歪歪によって結晶粒が微細化されたためである。なお、これらの材料の結晶粒は粉末の粒度範囲を広くとったために、全て混粒組織を示しており、厳密には統計的手法によって平均結晶粒径を求めなければならないが、3種類の材料ともにその結晶粒径はほぼ $5 \sim 8 \mu\text{m}$ の範囲にあった。Fig. 5 には、同時に結晶粒径 $2 \mu\text{m}$ の市販押出材、結晶粒径 $13 \mu\text{m}$ の Moskowitz のデータ³⁾ (試験温度は 1038°C) も合せて示したが、結晶粒径が小さくなるほど変形抵抗が低くなるという微細結晶粒超塑性の特徴を示している。また、本試験材の m 値は歪速度が $10^{-4} \sim 10^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$ の範囲では $0.35 \sim 0.5$ であり、一般に m 値が 0.3 以上で超塑性を示すといわれているところから、本試験材も超塑性を示すことが期待される。そこで、最も大きい m 値を示した歪速度 $8 \times 10^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$ 、温度 1050°C の条件で、それぞれの材料に対して破断までの引張試験を行った。試験後の状態を Photo. 5 に示す。3種類の材料ともに 100% 以上の超塑性伸びが認め

Photo. 5 Specimens after tensile testing: strain rate $8 \times 10^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$, temperature 1050°C .
A: Coarse powder (-100 mesh), B: Fine powder (-325 mesh), C: Rolled powder (-100+325 mesh), D: Specimen before testing

られ、なかでも微粒粉末からつくられた材料では 200% 以上の伸びが得られた。圧延材の伸びの値が小さいのは、予歪付加のための圧延時に圧延された粉末が大気に触れて酸化し、HIP で成形したときに PPB (Prior Particle Boundary)* が形成されたために延性が低下したものと思われる。O, N などのガス成分が超塑性特性を劣化させることはすでに示唆されており⁵⁾、このような PPB を避けるためには、今後、適切な雰囲気下で圧延することを考慮せねばならない。また、比較材として用いた微粒粉末が優れた超塑性を示したのは興味のある結果であり、微粒粉末になると粉末製造時の冷却速度が速いために微細結晶粒を得やすいものと思われる。

IV 結 言

冷間圧延法で歪を付加した超合金粉末についての粒子の再結晶挙動、HIP 条件、および HIP 材の超塑性挙動を調べ、以下の結果が得られた。

- 1) 室温で粉末を圧延することにより、割れなどのないアスペクト比 2.5 以上の粒子の粉末を作ることができた。
- 2) 微細結晶を有する 100% 密度材を得るためには、粗粒粉末 ($-28+60$ メッシュ)、微粒粉末 (-325 メッシュ) とともに、 1100°C , 90 MPa , 1 hr の HIP 条件が必要である。
- 3) 圧延した粉末を上記 HIP 条件で成形した材料は超塑性を示し、 1050°C , $8 \times 10^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$ で 110% の伸びが得られた。
- 4) 比較に用いたアトマイズ粉末の HIP 材も超塑性を示し、とくに微粒粉末 (-325 メッシュ) の場合、 235% の全伸びが得られ、圧延粉末の HIP 材よりも優れた超塑性を有した。
- 5) 圧延法は粗粒粉末の結晶粒微細化に対して有効な方法であり、今後は PPB の発生を防止するために適切な雰囲気下での圧延を考慮せねばならない。

なお、この研究は通産省工業技術院の次世代産業基盤技術研究開発制度に基づき、(財)次世代金属・複合材料研究開発協会が委託を受けた「高性能結晶制御合金の研究開発」の一環として行われたものである。

* 粉末粒子表面上に連続して析出した MC 型の炭化物(主として TiC) のことで、延性、疲労特性を劣化させる。形成機構は現在のところ、じゅうぶん解明されていない。しかし、J. H. Davidson ら⁴⁾は、超合金の粉末粒子の表面が雰囲気中で酸化されると微細な TiO_2 が形成され、つづいて加熱すると、 TiO_2 が核になって MC 型の炭化物が粒子表面に析出すると報告している。

解決方法として、無酸化雰囲気下で粉末を取扱う、C 含有量を下げる、より安定な炭化物形成元素 (Ta, Hf など) を添加する、HIP 条件を改善するなどが提案されている。

文 献

- 1) M. M. Allen, R. L. A they and J. B. Moore: Progress in Powder Metallurgy, **31** (1975), 243.
- 2) J. M. Larson, F. A. Thompson and R. C. Gibson: B. H. Kear (editors), Superalloys—Metallurgy and Manufacture, AIME, New York, (1976), 483.
- 3) L. M. Moskowitz, R. M. Pelloux and N. J. Grant: Proc. 2nd Int. Conf. on Superalloys Processing, MCIC Report, (1972), Z-1.
- 4) J. H. Davidson and C. Aubin: Proc. High Temp. Alloys for Gas Turbines, (1982), 853.
- 5) R. G. Menzies, J. W. Edington and G. J. Davies: Metal Sci., **15** (1981), 210.

会 告

第6回 電子材料研究討論会講演募集

主 催：窯業協会電子材料部会
 共 催：窯業協会窯業基礎科学部会
 協 賛：粉体粉末冶金協会他
 日 時：昭和61年10月4日（土）
 場 所：東京工業大学中棟（東京都目黒区大岡山）
 テーマ：エレクトロニク・セラミックスの基礎科学
 講演時間：講演25分，討論10分
 講演申込：官製葉書に，①題目，②発表者所属，③氏名（講演者に○印），④100字程度の概要，⑤連絡者氏名，⑥住所，⑦電話番号を記し下記あてお申し込みください。講演要旨は約1300字詰めの所定の原稿用紙2枚に書いていただき（9月3日（水）必着），オフセット印刷します。
 申込締切：7月10日（木）必着
 申 込 先：〒152 目黒区大岡山2-12-1
 東京工業大学工学部 無機材料工学科
 井川博行 TEL 03(726)1111 内2517

窯業基礎討論会

—25th Symposium on Basic Science of Ceramics—

日 時：昭和62年1月21日（水）～1月23日（金）
 会 場：公立学校共済組合大阪宿泊所 “なにわ会館”
 講演件数：（招待）1件，（一般）200件
 申込締切：昭和61年9月6日（土）
 申 込 先：〒567 茨木市美穂ヶ丘8-1
 大阪大学 産業科学研究所
 TEL 06 (877) 5111 内3545
 世 話 人：〒567 茨木市美穂ヶ丘8-1
 大阪大学 産業科学研究所
 金丸 文一 TEL 06 (877) 5111 内3545