Ar ガスアトマイズされた Ni 基超合金粉末の特性*

滝川 博**, 古田 誠矢**, 大江 清美**
河合 伸泰**, 緒方 和郎***

Hiroshi Takigawa, Seiya Furuta, Kiyomi Ohe, Nobuyasu Kawai and Kazuo Ogata:
Properties of Ni-base Superalloy Powders Produced by Ar Gas Atomization.

The fatigue properties of P/M superalloys can be significantly damaged by defects, which act as sites for fatigue fracture initiation. These defects can be introduced as inclusions either during the melting operation, during powder atomization or during subsequent handling.

Equipments for producing cleaner powders by Ar gas atomization have been designed and installed, and the properties of produced MERL76 superalloy powders were examined. As a result, this method was capable of producing fine and clean powders with an average grain size of 56 μm and an oxygen content of less than 100 ppm. Results also indicated that the amount of non-metallic inclusions of produced powders was less than those in the commercialized powders, which was detected by the new water elutriation method.

(Received September 12, 1985)

I 結 言

粉末冶金法によって超合金[†]を作る試みは30年以上も前にすでに行われている²⁾。当時はプレミックスした粉末を冷間成形し、これを焼結して製造したが、残留空孔が多くクリープ特性が著しく劣っていた。その後、1952年には Ni 基超合金のプレアロイ粉末が初めて英国で作られた³⁾。この粉末も冷間成形後、真空焼結されて素材が作られた。この場合、クリープ特性は改善されたが、水アトマイズに基づく酸化物のために、従来の溶解—鍛造材よりも疲労特性が劣っていた。現在使われているような、低酸素で清浄な粉末を作ることができるガスアトマイズ技術は1970年の初めに確立された。これ以降、粉末超合金の開発は急速に進展し、当技術によれば従来よりも高合金化できるので、いくつかの高温強度に優れた新しい合金が出現してきた。しかし、実際に実用化されているのは一部の合金だけであり、しかも粉末の固化成形後、鍛造加工して用いられている。粉末冶金の特徴を生かして直接、焼結、押出しあるいは HIP で成形して使えば工程が簡略化し、材料歩留りが向上するので価格の低減が可能になる。しかし、現実には前記のように成形後、塑性加工が行われており、この理由の1つとして疲労特性に大きな影響を及ぼす介在物の防止対策が十分に確立していないことが挙げられる。粉末超合金に存在する介在物としては、①セラミックス、異種金属粉末、②ポロシティ、③高Oの粉塵があり、これらは原料の

溶解中、粉末製造時あるいは粉末のハンドリング中に混入してくる⁴⁾。これらの点を考慮して、筆者らは超合金粉末の製造に適した Ar ガスアトマイズ装置を製作し、得られた超合金粉末のガス成分、組織、介在物量を測定したので、結果を以下に報告する。

II 実験方法

II-1 粉末製造装置

超合金粉末を作るための Ar ガスアトマイズ装置の概

Fig. 1 A schematic view of Ar gas atomizer and powder handling system.

* 昭和58年11月本協会秋季大会にて発表、昭和60年9月12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。

*** (株)神戸製鋼所技術情報企画部、〒651 神戸市中央区脇浜町1-3-18。

† Fe を主成分とする高温用の合金は一般に耐熱鋼とよばれるが、高温特性を改善するために、Cr, Ni などの合金元素を多量に添加して Fe 分がおおよそ50%以下に減じているものは、Ni, Co そのものを主成分とするものとともに、超合金 (Superalloy) とよばれる¹⁾。

Fig. 2 Effect of the powder particle size of superalloys on the height of an atomization chamber.

略を Fig. 1 に示す。アトマイズ・チャンバーの上部に真空溶解炉を設け、溶解した超合金の溶湯を炉底のガスノズルから噴出する Ar ガスで噴霧化する。噴霧化された超合金粉末は、チャンバー内の Ar ガス中を落下しながら凝固する。健全な粉末を製造するためには適切なチャンバーの高さを選定する必要があるが、本研究では 8.5 m に設定した。これは、Fig. 2 に示す H. Schmitt のデータ⁵⁾によると、粉末粒子の直径が 300 μm のものまでが落下中に凝固を完了できる高さである。アトマイズ・チャンバー下部以後の設備はすべて防塵室内に収められており、しかも粉末はすべて大気に晒されることなく、Ar あるいは真空中でハンドリングされる。粉末が雰囲気中でハンドリングされるにもかかわらず設備を防塵室内に置いたのは、清掃時に非金属介在物が装置内に侵入して粉末を 2 次的に汚染することを避けるためである。清掃後に装置は真空排気されるが、いずれも 10^{-5} Torr 台の到達真空度が得られる。防塵室は Photo. 1 に示す粉末取出し室と、篩分け、混合、脱ガス、充填密封を行う後処理室とに分かれており、室内のクリーン度は各々クラス 100000、クラス 10000 (1 ft^3 中に 0.5 μm 以上の粉塵が 100000 個あるいは 10000 個以下のレベル) である。

実験に用いた超合金 MERL 76 は航空機用タービン・エンジンのディスク材として米国で開発されたものである。介在物の混入防止のためには、清浄なメルティング・ストックが必要であり、真空溶解した低 O、低 N の非常に清浄な材料を使用した。Table 1 に示す組成のメルティング・ストックを用いて粉末を製造したが、溶解に当っては、炉体との反応を最少とするため 100 kg のメルティング・ストックを 30 分間で溶解し、溶湯をタンディッシュに注入して噴霧ノズルの中心に $\phi 5 \text{ mm}$ の細流として落下させた。噴霧媒体としては圧力 40 kg/cm^2 の高純度 Ar ガスを使用した。装入原料 100 kg に対し、得られた粉末は 95 kg であり、溶湯表面に浮上する若干

Photo. 1 Bottom of the atomization chamber in the clean room.

の非金属介在物が粉末に混入しないように、ストッパーを操作して 5 kg の溶湯をタンディッシュ中に残した。

II-2 粉末の特性調査

製造した粉末を縮分し、代表サンプルの粒度分布を測定した。また、粒度ごとの粉末について O, N, Ar の分析を行った。さらに、これらの粉末を Kalling 液 (CuCl_2 5 g + HCl 100 ml + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 100 ml + H_2O 100 ml) で腐食して、ミクロ組織を光学顕微鏡で観察した。また、デンドライトの 2 次アーム間隔を測定し、この値からアトマイズ時の粉末の冷却速度を推定した。

II-3 介在物量の測定

粉末中の非金属介在物量を測定するために、Fig. 3 に

Fig. 3 Principle of the water elutriation method.

Table 1 Chemical compositions of MERL76 tested.

Ni	Cr	Co	Mo	Al	Ti	Nb	Hf	B	Zr	C
Bal	12.2	18.6	3.16	4.97	4.33	1.32	0.41	0.020	0.07	0.023
Mn	S	P	Si	Fe	Cu	Bi	Pb	O	N	
<0.02	0.002	<0.01	<0.10	<0.22	<0.10	<0.5*	<2*	7*	12*	
wt% * ppm										

示すような、金属粉と非金属介在物の比重差を利用した分離装置を製作し測定に用いた。測定に当っては①浮遊筒の②スクリーン上に測定粉末を置き③ギャボンにて④浄化水を⑤消泡ビン中に送り込み、測定する粉末の粒度に合わせてギャボンの回転数を変えることにより水量を調節した。適当な流速を選ぶと粉末は浮遊筒下部に⑦粉塵雲を形成し、その中から非金属介在物のみが上昇し、筒外に排出されて受水部の⑧フィルター上に捕獲された。捕獲された介在物の数は40~80倍の実体顕微鏡下で計数した。本実験では、測定に供する粉末を予め-100+145メッシュに篩い分け、いっぽうスクリーン、フィルターは350メッシュとした。

Ⅲ 実験結果および考察

得られた粉末の粒度分布を Fig. 4 に示す。-60メッシュの収率は98%、-350メッシュの微粉末の収率は36%であり、これらの粉末の平均粒径は $56\mu\text{m}$ であった。

供試粉末の粒度別ガス分析結果を Fig. 5 に示す。O量はいずれの粒度でも Table 1 に示すメルティング・スト

Fig. 4 Powder size distribution (MERL76).

Fig. 5 Oxygen, nitrogen and argon content of MERL 76 powders.

ック (7 ppm) より増加し、粗粉にくらべて微粉ほど高くなる傾向を示した。N量は、メルティング・ストック (12 ppm) にくらべてわずかに増加した。しかし、粉末の粒度間にはほとんど差がなく一定の増加であった。このことから、O量の増加は大気への侵入によるものではなく、アトマイズ・チャンバー内壁に付着した吸着水分の分解によるものと考えられる。なお、アトマイズに用いた Ar ガス中のO量は 5 ppm 以下、露点は -60°C 以下であり、アトマイズ時にすべての溶滴の酸化に供されたとしても、粉末のO量の増加は10数 ppm に満たない計算になる。また、Ar は粗粉になるとわずかに認められるが、100メッシュ以下の粒度では認められなかった。この原因は噴霧の過程で Ar が溶滴にトラップされたもので、比較的冷却速度の遅いと考えられる粗粉に認められた。トラップされた Ar は真空脱気をしても除去することができず、最終製品にまで残留して空孔生成の原因となる。たとえば、残留 Ar のために生成された僅か1~2%の空孔でも、低サイクル疲労をはじめとする他の機械的特性に極めて重大な影響を及ぼすと言われているので⁶⁾、成形に用いる粉末は Ar をまったく含まない粒度を選ばなければならない。

Photo. 2 に供試粉末の各粒度毎のマイクロ組織を示す。

Photo. 2 Micrographs of a classified MERL 76 powder particle. (Kalling etched)

Table 2 The number of inclusions in 3 kinds of powders detected by the water elutriation method.

Grade of powder	MERL 76 (Superalloy)	IN 100* ¹ (Superalloy)	KHA 30* ² (High speed steel)
Manufacturer	This work	Commercialized in USA	Commercialized in Japan
Atomization gas	Ar	Ar	N ₂
Handling atmosphere	Ar	Ar	Air
Number of inclusions/100gr	5	6	15

*¹ 0.07C-12.5Cr-18.3Co-3.2Mo-0.71V-4.35Ti-5.05Al-0.02B-0.05Zr-Bal Ni, wt%*² 1.25C-4.02Cr-8.12Co-4.97Mo-3.01V-6.07W-Bal Fe, wt%

同組織は微細な凝固組織（デンドライト）を呈しており、粉末粒径が小さくなるにしたがってデンドライトの2次アーム間隔は小さくなる傾向にある。

Fig. 6 に2次デンドライト・アーム間隔 (S_I) の測定結果を示す。 S_I は粉末の粒度が28~325メッシュの範囲で直線的に減少している。このことから、粉末の粒度が細くなるにしたがって、冷却速度が増加するものと考えられる。しかし、Ni 基などの超合金に対しては、現在までのところ、 S_I と冷却速度の関係は求められていない。そこで、P. A. Joly ら⁷⁾ がマルエージング鋼について求めた S_I (μm) と冷却速度 R ($^{\circ}\text{C}/\text{sec}$) の関係式 $S_I = 39.8 R^{-0.3}$ を用いて、粉末粒度 d (m) と冷却速度の関係を求めた。超合金 MERL 76 の場合、 $R = 0.02 d^{-1.5}$ となり、Fig. 7 にその関係を示す。Fig. 7 より、Ar ガス

アトマイズされた粉末の冷却速度は $10^2 \sim 10^5$ $^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ の範囲であることがわかる。このような冷却速度の速さが粉末材に組織の均一性と微細な析出物の分布を与え、鑄造材より優れた材料特性を与える主要因となる。

つぎに、Fig. 3 に示す装置を用いて粉末の介在物量を測定した。測定に先立って、当方法の有効性を確認する目的で、予め非金属介在物数（10個）が判明している -100+145メッシュの粉末 100 g を10分間処理したが、すべての介在物がフィルター上に捕獲された。本装置による測定結果を Table 2 に示す。比較のために市販の超合金粉末（米国製）と高速度鋼粉末（日本製）についての結果も同時に示した。この結果から、本研究によって得られた超合金 MERL 76 粉末の介在物レベルは、現在米国において航空機エンジン用に使用されている粉末より若干少ないことが認められた。大気中でハンドリングした高速度鋼粉末中の介在物はやや多かった。測定した介在物はいずれも酸化物系と思われるが、形状、成分などの詳細な分析は今後検討の予定である。

粉末中への非金属介在物の混入は最終製品の機械的特性を低下させるため極力おさえる必要がある。介在物混入防止策は①介在物の除去、②混入した介在物の除去、③①、②が確実に行われているか確認するための検査の3項目から成り立たねばならない。したがって、本実験

Fig. 6 Relation between powder particle size and secondary dendrite arm spacing for MERL76.

Fig. 7 Relation between powder particle size and cooling rate for MERL 76.

Table 3 Preventive methods of an inversion of inclusions into the powders.

Item	Methods
Elimination of the source of inclusions	<ul style="list-style-type: none"> Using the clean master ingot Remaining the melt in a tundish Handling the powders in a protected atmosphere Installing all equipments in a clean room
Removal of the mixed inclusions	<ul style="list-style-type: none"> Sieving
Detection of the inclusions	<ul style="list-style-type: none"> Quantitative analysis (water elutriation, electron-beam melting)

結果から介在物の混入を防止するためには, Table 3 に示す対策が必要である。

IV 結 言

Ar ガスアトマイズ法により Ni 基超合金 MERL 76 の粉末を試作し, その粉体特性について検討した。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

- 1) 得られた粉末の粒度は-60メッシュの時に98%以上の収率を達成することができた。
- 2) 粉末のO量は-350メッシュの微粉末でも 100 ppm 以下で, 極めてガス成分の少ない清浄な粉末を得ることができた。
- 3) 介在物量は, -100+145メッシュの粉末 100 g 中に 5 個と市販超合金粉末のレベル以下であった。

しかし, 航空機用あるいは発電用のガスタービン・エンジンの高温燃焼の要請は今後ますます高まるものと予想され, このためエンジンに対して高温高荷重に耐える材料を適用することが求められることになる。そのため,

粉末はより清浄なものが要求されるとともに, このような高強度の材料では従来以上に介在物を起点とするクラックに対する感受性が高くなるので, 介在物サイズを小さくすることを目的に, 使用する粉末はさらに微粉化されるようになるであろう。

文 献

- 1) 田中: 西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, 第102, 103回 (1985), 133.
- 2) R. W. A. Buswell, W. R. Pitkins and I. Jenkins: Symp. on High Temp. Steels and Alloys for Gas Turbines, Iron & Steel Inst. Special Report, No. 43 (1952), 258.
- 3) V. A. Tracey, G. T. Poyner and J. F. Watkinson: J. Metals, **13** (1961), 363.
- 4) G. H. Gessinger: Powder Metallurgy of Superalloys, published by Butterworth & Co., (England), (1984), 42.
- 5) H. Schmitt: Powder Metallurgy Int., **11** (1979), 71.
- 6) D. L. Dreshfield and R. V. Miner, Jr.: Powder Metallurgy Int., **12** (1980), 83.
- 7) P. A. Joly and R. Mehrabian: J. Mat. Sci., **9** (1974), 1446.

会 告

(239頁より続く)

11. LIX 試薬を含む PVC 膜法による水中微量金属の蛍光X線分析 (京工繊大繊維)
○山田 武・山田 悦・加藤純治・佐藤昌憲
12. 点滴法による蛍光X線分析法の粉末試料への適用 (村田製作所) ○尾松真之・虫本修二・村田充弘
13. コンプトン散乱による質量吸収係数の推定と補正法への利用 (豊橋技科大)
○宇井倬二・片岡正宏・加藤正道・浅田栄一
座長 矢部勝昌 (10:20~11:20)
14. X線回折法によるケイ酸塩岩石中のガラス相の定量 (明大工) ○中村利廣・奥長清行
15. 薄膜X線回折法の応用 (川鉄鉄鋼所) ○片山道雄・清水真人
16. 半導体薄膜の極点図形 (高知大理) ○刈谷哲也・高倉秀行・浜川圭弘
座長 谷口一雄 (11:30~12:30)
17. ゴルーゲル法で作成した $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 非晶質粉末の蛍光X線による状態分析 (北大理) ○秋山弘行・前川 尚・横川敏雄
18. 蛍光X線スペクトルのサテライトによる化学状態分析 (分子研・東大工) ○河合 潤・里子允敏・合志陽一・下原 明・中村栄作・藤沢謙二

19. SiK_β 線による SiO 蒸着膜の組成分析 (旭化成技研・東大工)

○小西徳三・根木一弥・福島 整・合志陽一
座長 黒崎和夫 (13:30~14:30)

特別講演 XPS による触媒表面の分析

(阪大基礎工学) 岡本康昭

座長 合志陽一 (14:40~15:40)

特別講演 EXAFS による触媒活性種構造の解析

(京大工) 吉田郷弘

座長 二瓶好正 (15:50~16:50)

特別講演 XPS による薄膜表面の分析

(東レリサーチ) 石谷 炯

第3日 (9月19日)

座長 脇田久伸 (9:20~10:40)

20. 蛍光X線法によるX線吸収端化学シフトの測定 (東大工・高エネ研) ○桜井健次・飯田厚夫・合志陽一

21. 水溶液中の Ti(III) , Ti(IV) 及びその混合原子価錯体の EXAFS 及び XANES (阪大理)

○宮永崇史・松林信行・渡辺 巖・池田重良

(279頁へ続く)