受賞記念講演

熱間等方圧加圧 (HIP) 利用技術の研究開発

河合 伸泰

神戸製鋼所鉄鋼生産本部生産技術部, 〒651 神戸市中央区脇浜町1-3-18.

On the Application Technology of Hot Isostatic Pressing

Nobuyasu Kawai

Technology Administration Department, Production Group, Iron & Steel Division, Kobe Steel Ltd., 1-3-18 Wakinohama-cho Chuo-ku, Kobe 651.

Received December 20, 1993

Hot isostatic pressing technology has been applied to produce new materials with high performance using gas atomized alloy powders as raw materials. The author has been studying the technology in order to extend the application field for a long time. High speed tool steels and alloy tool steels, bimetallic products lined with corrosion and wear resistant alloy powders, heat resistant superalloy disks etc. are described.

Mechanical and physical properties of PM high speed steels with and without a large amount of nitrogen were evaluated in comparison with conventional steels so that the difference in the roles of nitrogen and carbon in the steels and in the manufacturing processes could be made clear. The manufacturing process of bimetallic cylinders and valves and the alloy design of lining, especially the effects of alloying elements in Co and Ni base alloys are discussed. As-HIP and HIP plus isothermal forging of superalloy disks were studied and isothermal forging of dual property disk made of different powders was also described.

1 緒 言

熱間等方圧加圧 (HIP) 法はBattelle研究所で1950年代に開発され、わが国に於ける実用化は1960年代後半の超硬合金への適用から始まった。金属系粉末のHIP処理技術は1970年代前半から欧米において工具鋼、耐熱超合金で実用化が始まり、わが国では著者ら¹⁾が高速度工具鋼粉末のHIP処理を実用化したのが最初である。以下にはこの高速度工具鋼をHIPを用

いた粉末冶金法により製造して、特性の改善、また粉末冶金法独特の高窒素鋼の製造と鋼中での窒素の役割について述べる。また、耐蝕、耐摩耗粉末を表面にライニングした複合材料、とくにNi基、Co基の合金設計についての研究結果を報告する。さらに通産省の補助金やナショナルプロジェクトに参画して研究した耐熱超合金のHIP処理技術とHIP処理材の超塑性鍛造技術についても紹介する。

2 高速度工具鋼

高速度工具鋼は従来の造塊 (IM) 法では凝固時に炭化物が粗大化、偏析し、特性を劣化させている。いっぽう、比表面積の大きい粉末を用いると IM 法では製造が不可能な高窒素 (N) 鋼が製造出来る。以下に IM 材を比較材としてガスアトマイズ粉末を HIP した材料の特性、高 N 鋼の特性を述べる。

2.1 窒素の吸収挙動

高速度工具鋼には 2~5% の V が通常含有している。177 μm 以下のこれらの粉末を N_2 ガス中、1423 K、3.6 ks 保持した時の N 含有量と V 含有量の関係を Fig.1 に示す。N と V の含有量には綺麗な直線関係がある。

Fig.1 Relation between absorbed nitrogen and vanadium content when nitrided at 1423K.

この N 含有量は窒化温度により異なり、また、窒化速度は粉末粒度に影響される。この窒化反応は粉末粒子表面での N_2 の N への解離反応に律速されている。

2.2 HIP による緻密化

SKH 55 粉末をカプセルに充填、脱気、密封後、1373 K で各時間保持した時の圧力と密度の関係を示したのが Fig.2 である。ガスの昇圧に時間を要するので、保持時間が 0 ks でも 70 MPa で 100% の密度が得られ、1.8 ks では 40 MPa の圧力で 100% に達する。密度が 100% に達するものの、条件により材料の曲げ強さが異なり、粉末同士の結合状態が違っていることを示唆している²⁾。

2.3 熱間加工性

SKH 10 粉末の HIP 固化材を 1023~1473 K で 25mm/s の高速引張試験を行い、絞り値で加工性を評価した。

Fig.2 Density ratio as a function of pressure and time of HIP at 1373K.

その結果、IM 材は粗大炭化物の割れや炭化物とマトリックスの界面で発生したボイドが連結して破断に至るのに対して、HIP 処理材は細かいボイドが発生して、絞り値も従来材よりも高い。(Fig.3)

Fig.3 Results of high speed tensile tests at elevated temperature (strain rate: 25mm/s, Ar gas).

2.4 鋼中での N の役割

炭素当量 C_{eq} 値、すなわち、 $C_{eq} = C(\%) + 6/7 \times$

N (%)が同じ値でもCをNで一部置換した鋼は初期溶融温度が高く、CとNは鋼中で同じ影響を示さない。また、焼入硬さの挙動も同じでない³⁾。溶体化状態の各合金元素のマトリックスへの分配率を見ると、NでCを置換することによりW、Mo、Cのマトリックス中への固溶量が増加し、MC炭化物中のW、Mo、Cが減少する⁴⁾。このため、高温で保持後の常温硬さの低下が大きく、耐熱性には劣るものの、大越式摩耗試験では、Nが多いほど耐磨耗性、とくに、耐凝着摩耗性が改善される。(Fig.4)

Fig.4 Relation between wear rate ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) and C,N content.

切削試験の結果でもN含有鋼はアブレッシブ摩耗には劣るものの耐凝着摩耗、靱性に優れる。(Fig.5)

Fig.5 Change in flank wear of SKH 51 series during intermittent cutting.

また、Nを含有しないHIP処理材と従来材を比較すると、HIPした粉末冶金材の摩耗が少なく、靱性に優れることが判る。

3 複合材料

近年、各種産業機械における構成部品の高性能化の要求に対して、拡散接合による複合材料の製造が注目されている。粉末の加熱による焼結のみで接合するのではなく、等方圧を加えてHIPすることにより、処理時間の短縮、特性の向上を図ることが行われている。

3.1 射出成形用シリンダー

3.1.1 製造方法

Co基、Ni基の合金粉末をArガスアトマイズ法で製造し、Fig.6に示すSCM 440製の円筒材とインナーカプセルとの間に充填、密封した。SCM円筒材の結晶粒が粗大化して、特性が劣化しないようにHIP処理温度を出来るだけ低く抑えることが必要である。HIP法の場合、ホッパー孔内面までライニング出来ることが特徴である⁵⁾。(Photo.1)

Fig.6 Manufacturing process for bimetallic cylinder through HIP.

3.1.2 Co基ライニング合金

Table 1に示すCo基ライニング合金を真空溶解、ガスアトマイズして $177\ \mu\text{m}$ 以下にふるい分け、 $1223\text{K} \times 100\ \text{MPa} \times 10.8\ \text{ks}$ の条件でHIP処理を行った。このHIP材をTable 1に示したCo基遠心鑄造合金、Ni基遠心鑄造合金、窒化鋼を比較材として腐食試験、

Photo.1 Bimetallic cylinder for injection molding of engineering plastics.

摩耗試験を行った。313 Kでの HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 に対する耐食性はいずれも優れており、一般に良く使われている窒化鋼よりも著しく優れている。(Fig.7)

また、大越式摩耗試験機の結果を Fig.8に示すが、低摩擦速度域では窒化鋼の3倍、Co基、Ni基の遠心铸造合金の1.2倍、高摩擦速度域では窒化鋼の20倍以上、Co基遠心铸造合金の2倍、Ni基遠心铸造合金の6倍の優れた値を HIP材は示した。これらの結果は耐食性に優れたCo-Cr-Niのマトリックスに微細な硼化物が均一に分布しているためと思われる。この合金は熱膨張係数がベース材であるSCM 440に近く、HIP処理や使用時の引張応力が小さく、また、高温硬さにも優れる。

3.1.3 Ni基ライニング合金

最近合金に要求される特性もより高度になり、フッ素系等の樹脂にも優れるライニング合金が要求されている。従来から使用されているハステロイCよりも耐摩耗性に優れ、耐食性が同等に良い合金を開発することを目標に下記の実験を行った。

耐摩耗性を有するNi基の遠心铸造合金(Ni-Cr-Mo-3Si-3B合金を取り上げ、マトリックスと硼化物間の腐食電位を下げる目的でCuを添加し、その影響を調べた。Fig.9に示す様にCuは1%以上の添加で10%HFに対する耐食性が改善される。また、MoとCrの影響を見るとFig.10に示す様にHF、 HNO_3 の両方に良い耐食性を示すのはMo/Cr比が1.0付近である。HFへの耐食性を重視してMo/Cr比を1.4としたC703合金(Ni-24Mo-17.5

NS: Nitrided Steel

NC: Ni-base Centrifugal casting

CC: Co-base Centrifugal casting

HA: HIP'ed Alloy

Fig.7 Result of corrosion test.

Cr-3Si-3B-1Cu)はFig.11に示す様にHFに対してはハステロイCよりやや耐食性が良好であり、耐摩耗性は著しく優れる。(Fig.12)

Fig.8 Result of wear test.

Fig.9 Effect of Cu content on mass loss of Ni-15Cr-15Mo-3Si-3B alloy in 10% HF.

以上、述べた複合材料はプラマグ用射出成形機の非磁性シリンダー、1軸、2軸のシリンダー、圧延ロール、ローラー、金型、油井用バルブボディ等に応用されている⁶⁾。

Fig.10 Effect of Mo/Cr ratio on mass loss of Ni-Cr-Mo-3Si-3B-1Cu alloys in HF and HNO₃.

Fig.11 Mass loss of alloys in 10% HF at 323K.

4 耐熱超合金材料

航空機エンジンの高性能化のために、アメリカでは1970年代の始めから耐熱超合金粉末を押し—超塑性鍛

造法によりディスクに加工され、実用に供されている。わが国では1980年代の始めから政府の補助金やナショナルプロジェクトにより基盤技術の研究開発が行われてきた。以下はその結果の一部であり、HIP-超塑性鍛造法とAs-HIP法についての要約である。

粉末は真空溶解-Arガスアトマイズ法により製造され、ふるい分け、脱気、密封、HIPの工程を経てディスクが製造されるが、この製造工程で粉末をArガス中、あるいは大気中で取り扱うかにより、機械的特性に影響を及ぼす。Fig.12には歪み制御疲労試験の結果を示す。空気中でのハンドリングは元の粒子表面にMC炭化物を析出させ、粒子の表面で破断に至るために著しく疲労特性を低下させる⁷⁾。

Fig.12 Influence of powder handling atmosphere on LCF life of as-HIPed AF115 alloy.

このAs-HIP法は発電用産業ガスタービンのロータにも適用されている⁸⁾。

いっぽう、HIP-超塑性鍛造法ではHIP処理温度と超塑性発現条件が深い関係があり⁹⁾、再結晶温度直上でHIPされる。

また、ディスクの中心部は低サイクル疲労特性が、外周部は耐クリープ特性が要求されるので、この異なる性質を満足するために、前記のナショナルプロジェクトで開発された合金粉末とAF 115合金粉末を組み合わせた複合ディスクがHIPされて、欠陥なく鍛造されている。

Photo.2 Superplastically forged dual-property disk.

5 結 言

以上、著者が長年にわたってHIP利用技術の拡大のために取り組んできた内容の一端を紹介した。上記の研究遂行に当たって、(株)神戸製鋼所の上司、共同研究者の方々、その他種々ご協力、ご指導をいただいた先生方に厚くお礼申し上げます。最後に、良き後輩で、共同研究者であった故滝川博君に感謝と哀悼の意を表します。

文 献

- 1) 辻 克己、河合伸泰、平野 稔、立野常男：工具技報, No.26 (1979), 9
- 2) 河合伸泰、滝川 博、石井 勝、古田誠矢：粉体および粉末冶金, 25 (1978), 254
- 3) 河合伸泰、平野 稔、立野常男、本間克彦：鉄と鋼, 72(1986), 1921
- 4) 河合伸泰、立野常男、本間克彦：鉄と鋼, 72(1986), 1929
- 5) 河合伸泰、滝川 博：粉体および粉末冶金, 36 (1989), 87
- 6) 梅田孝一、滝川 博：溶接技術, 7月号, (1987), 65
- 7) J.H.Davidson & C.Aubin: Proc.High Temp.Alloys for Gas Turbines, (1982), 853
- 8) 滝川 博、岩井健治、河合伸泰：塑性と加工, 27 (1986), 397