

討30 Ni 基超合金の熱間加工性に及ぼす微量元素の影響

新日本製鉄(株)基礎研究所 ○ 小林 尚・小俣裕保
 山口重裕・松宮 徹

1 緒 言

Ni 基超合金は熱間加工の際に粒界から割れが発生しやすく製造技術上の大きな問題点の一つになっている。割れの発生しやすい加工温度域は合金の組成によって異なり、また割れが発生するまでに加えることができる限界変形量も成分、加工温度によって大巾に変化する。高温高速引張試験において断面収縮率は熱間加工温度域でいわゆる Ductility dip (断面収縮率の低下域)を示すが、この dip の深さでもって熱間加工性をうまく評価できる。すなわち dip が深く、かつ広くなれば熱間加工性は悪い¹⁾。Sellers と Tegart²⁾あるいは Holt と Wallace³⁾によって述べられているように熱間加工性に対して最も悪影響を及ぼす元素は S である。Ca, Mg 希土類元素などの脱酸、脱硫能の強い元素を適量添加したり不純物元素の除去に有効な溶製法を適用すると割れの発生が軽減されることは良く知られている。これらの事実から粒界割れは微量不純物元素の粒界への偏析あるいは析出物形成によって、熱間加工時の粒界の強度が低下するため起ると考えられている。最近 Walsh と Anderson は AES (オージェ電子分析)により破断した Ni 基超合金の粒界破面に S の偏析を認めている⁴⁾。またかれらは Hf を添加した場合粒界 S が著しく減少することを示している。著者らもインコネル 600 合金の粒界を AES で分析し S の偏析を認めた⁵⁾。

本研究は固溶型 Ni 基合金の代表成分系である Ni-17Cr-8Fe 系合金 (インコネル 600)、Ni-22Cr-19Fe-9Mo 系合金 (ハステロイ-X) および Ni-18Cr-15W 系合金 (仮称 NSC-1)⁶⁾ の 3 合金について、熱間加工性と微量元素 (S, Ca, Mg, Y など) との関係を詳細に検討し、⁷⁾ 従来定性的にしか把握されていない微量元素の熱間加工性におよぼす影響を定量化するとともに、固溶型 Ni 基超合金の熱間加工性を統一的に理解することを目的として行なった。

2 実 験

表 1 に供試 3 合金の化学組成を示す。S, Ca, Mg, Y, Zr については表に示した範囲でその含有量を変化させ、これら微量元素と熱間加工性との関係を検討した。高周波真空溶解またはエレクトロスラグ再溶解によって溶製したインゴットの表層・柱状晶部分を切り出し供試材とした。熱間加工性は高温高速引張試験によって評価した。インゴット表層部からの試験片の切り出しは柱状晶の成長方向が引張試験片の軸方向と直角になるようにした。

高温高速引張試験には DUFFERS 社製 GLEEBLE 510 型試験機を用いた。直接通電加熱によって試験温度に 2 分間保定したのちクロスヘッド速度 50 mm/sec で引張破断させ、破断後の断面収縮率で熱間加工性を評価した。

S 含有量の多い Ni 基超合金は 950°C~1150°C で加工すると写真 1 に示すように粒界から割れが発生する。この粒界割れの原因を調べるため AES 中で高温引張破断させた粒界破面について AES 分析を行なった。

表 1 供 試 材 成 分 (wt %)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe	Mo	W	Co	Al	Ti	Ca	Mg	Y	Zr	B	O	N
INCONEL 600	0.05	0.25	0.25	<0.006	0~0.01	75	17	8	-	-	-	<0.3	<0.4	0~0.03	0~0.05	-	-	-	<0.005	<0.3
HASTELLOY -X	0.07	0.50	0.50	<0.006	0~0.01	47	22	19	9	0.5	1.5	-	-	0~0.02	0~0.02	0~0.03	0~0.02	<0.0035	<0.009	<0.4
NSC-1	0.07	-	-	<0.006	0~0.01	66	18	-	0.5	15	-	<1.0	<0.5	0~0.02	0~0.01	0~0.05	0~0.08	<0.0035	<0.007	<0.4

試験条件を表 2 に示す。

表 2 破面の AES 分析条件

AES apparatus	Sample	Problem
<ul style="list-style-type: none"> • Φ (PHI) model 545 (Scanning type) • $E_p = 0-10 \text{KV} (5 \text{KV})$ • $I_p = 1 \text{nA} - 15 \mu\text{A} (5 \mu\text{A})$ • Beam diameter = 5-200 $\mu\text{m} (50 \mu\text{m})$ • Argon ion sputtering is used to see depth profile 	<ul style="list-style-type: none"> • Sample diameter is 1.2 mm • Sample is heated by conduction heating and fractured in AES chamber (2 X 10^{-8} Torr) • Analysis point is determined by observing SEM image 	<ul style="list-style-type: none"> • S diffusion to fractured surface during cooling to room temperature

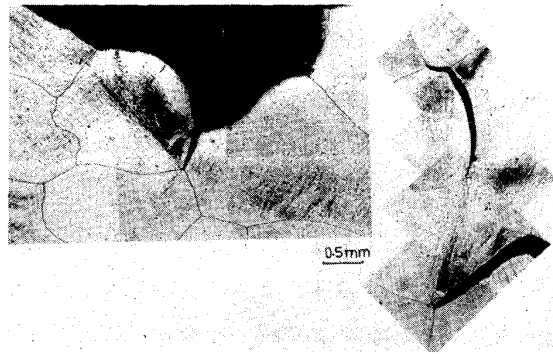


写真 1 熱間加工時の粒界割れ (インコネル 600)

3 実験結果および考察

3.1 熱間加工性

図 1 にインコネル 600 合金の熱間加工性を示す。通常の熱間加工温度範囲の 950℃~1150℃ で熱間加工性が急激に劣化する例がみられるが S 含有量を 0.002% 以下にするか、Ca または Mg を適量添加すると加工性劣化温度域が低温側にずれて熱間加工性が改善される。

図 1 で 950℃~1150℃ での断面収縮率の最小値を ϕ_{min} とすれば、この値で熱間加工性を代表させることができる。いま次式によって ΔS を定義する。

$$\Delta S = \%S - 0.8 \times \%Ca - 0.3 \times \%Mg - 0.5 \times \%Y - 0.1 \times \%Zr \dots\dots\dots (1)$$

ΔS は S が Ca, Mg, Y, Zr などによって固定された残りの余剰量、いわば固溶 S 量に相当する量と考えられる。もちろん $\Delta S < 0$ の場合には硫化物となった以外の余剰の Ca, Mg 量などに相当する量となる。 ΔS とインコネル 600 合金の ϕ_{min} の関係を図 2 に示す。熱間加工性の尺度である ϕ_{min} は ΔS が 0 に近づくほどつまり固溶 S が少ないほど大きくなる。図 3; 4 に示すようにハステロイ-X 合金、NSC-1 合金についても全く同じ結果が得られた。

3.2 AES 分析結果

ΔS の物理的な意味を明らかにするため粒界破面の AES 分析を行なった。 $\Delta S \sim 0.011\%$ のインコネル 600 合金の破面の AES スペクトルを図 5 に示す。図 6 は種々の S, Ca, Mg を含有するインコネル 600 合金の深さ方向への S の偏

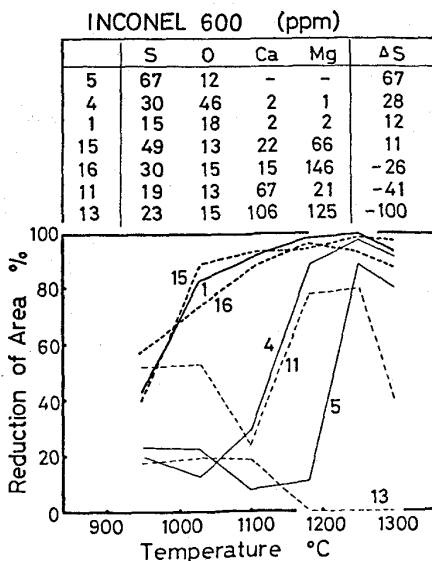


図 1 インコネル 600 合金の熱間加工性

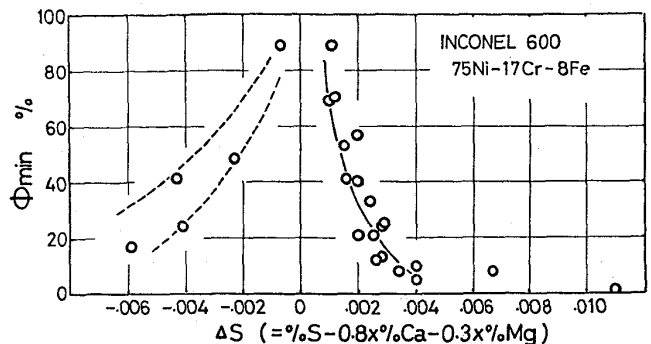


図 2 ΔS と ϕ_{min} との関係 (インコネル 600 合金)

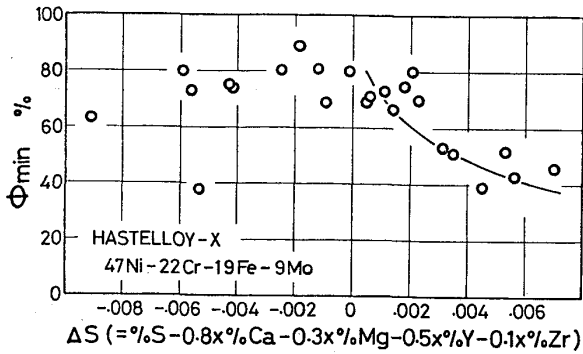


図3 ΔSと ϕ_{min} との関係(ハステロイ-X)

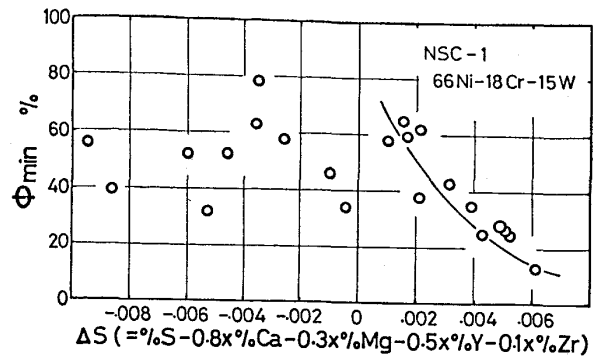


図4 ΔSと ϕ_{min} との関係(NSC-1)

析を示したものである。バルクのS濃度の高い合金は粒界でもS濃度が高く約20Åの厚さにSが偏析しているのがわかる。一方Ca、Mgを添加した合金では粒界にSの偏析は認められない。他の2合金についても同様の結果が得られた。図7は3合金の ΔS と粒界Sとの関係を示したものである。粒界にみられるSはかなり多く、 ΔS が大きくなると飽和し、0に近づくと急激に減少して0に近づく。 ΔS が負の領域では粒界Sは検知できない。 $\Delta S > 0$ の領域だけにしか粒界Sが検知されないことから ΔS が正ではSが十分固定されていないことを示している。

図2から図4を比較してみると $\Delta S > 0$ の領域では ΔS の増加とともにNiを最も多く含んでいるインコネル600が最も急激に ϕ_{min} が低下している。もし高温での粒界破壊が粒界S量に支配されるなら図7において ΔS が0.003%以上では各合金でS/Niが異なっても良いはずである。しかしながらS/Niの値は実験誤差の範囲で同じ値を示している。固溶Sは高温では極めて容易に動くことが知られており⁸⁾、図7のS/Ni値の一部は破断後内部から拡散してきたSであるとみなすことができる。事実図8はS:0.005~0.008%含有するNi-Cr、Fe 2元合金を1050°C×5mn加熱して水焼入し、AES中で破断して粒界Sを調べたものであるが高温での破面に比べてSが約 $\frac{1}{10}$ あるにすぎない。図8でNi量が減少するにしたがい粒界S量が減少する傾向は、図9にみられるように同じ ΔS 量でもNi量が少ないものほど ϕ_{min} が大きいという傾向を定性的には説明してくれる。しかしながら粒界破壊現象は単に粒界S量だけでなくマトリックスの変形抵抗をも加味して検討せねばならない問題である。写真2は合金中のEPMAの分析結果である。Ca、Mg、Y、Zrなどを添加するとSは合金中で硫化物として固定されているのがわかる。また、これらの元素が過剰に添加されるとNiとの金属間化合物あるいは酸化物として粒界に析出する。図2~4の $\Delta S < 0$ の場合に熱間加工性がばらつくとともにやや劣化する傾向がみられるのはこのような金属間化合物ある

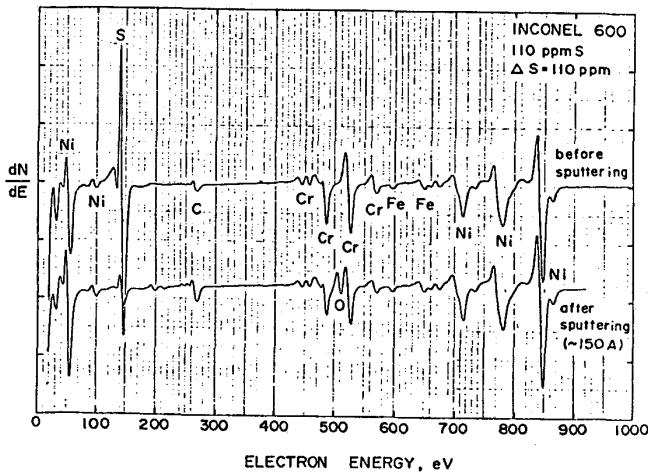


図5 AESスペクトル(インコネル600合金)

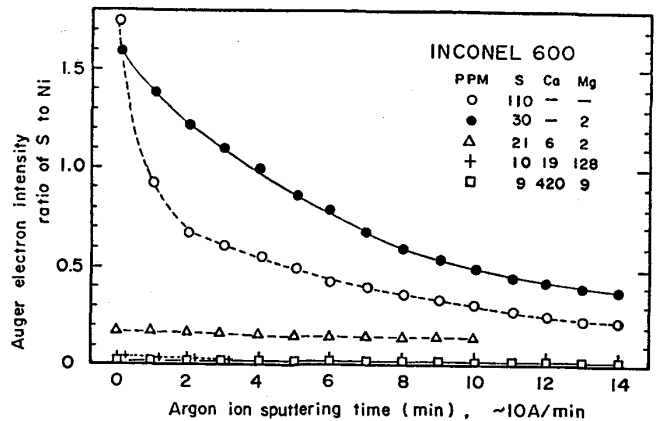


図6 粒界破面のS分析結果(インコネル600合金)

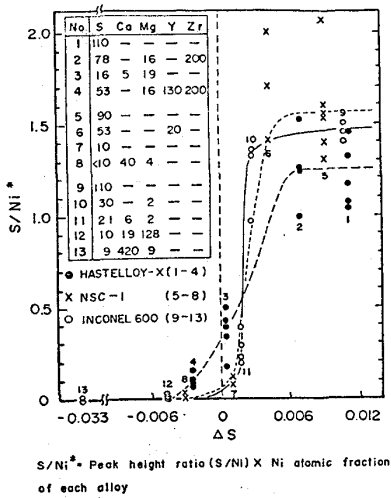


図7 粒界破面のS量と ΔS との関係

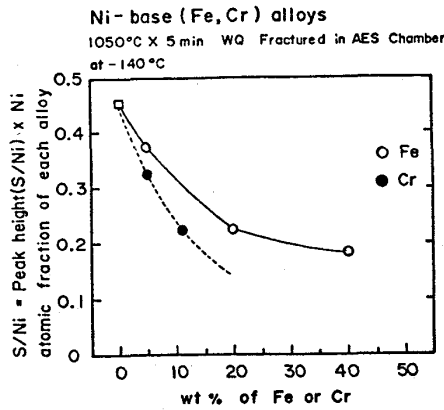


図8 粒界S量におよぼす合金元素の影響 (S: 50~80 ppm)

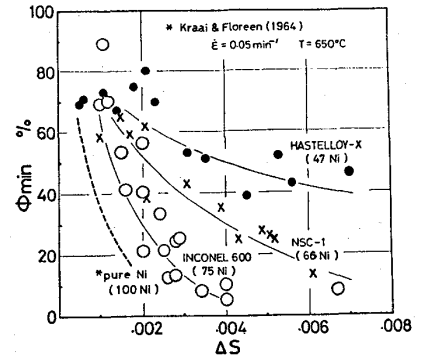


図9 各合金の ϕ_{min} と ΔS との関係

いは酸化物の形成が原因と考えられる。

4 結 言

Ni 基超合金の熱間加工性は $\Delta S (= \% S - 0.8 \times \% Ca - 0.3 \times \% Mg - 0.5 \times \% Y - 0.1 \times \% Zr)$ 値により支配されている。 $\Delta S > 0$ の場合は熱間加工性は粒界Sにより支配され、 $\Delta S < 0$ の場合は金属間化合物あるいは粒界酸化物により支配される。それ故、熱間加工性を向上させるためには ΔS が0になるようにしてやればよい。

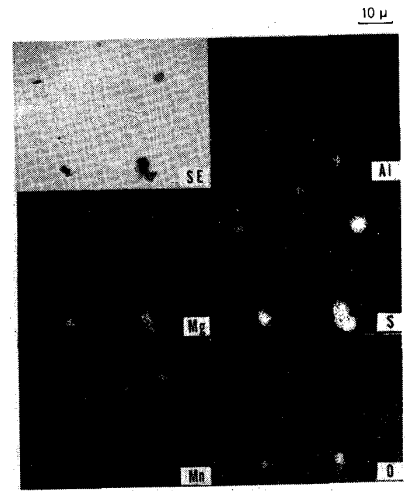


写真2 インコネル600合金にみられるMgS系介在物

文 献

- 1) C.G.Bieber and R.F.Decker, Trans. Met. Soc. AIME, 221(1961)629.
- 2) C.M.Sellers and W.J.McG.Tegart, Intern. Met. Reviews 17(1972)1.
- 3) R.T.Holt and W. Wallace, Intern. Met. Revs 21(1976)1.
- 4) J.M. Walsh and N.P.Anderson, Superalloys-Metallurgy and Manufacture, AIME, N.Y. (1976)127.
- 5) 速水、山口、小林、松宮、鉄と鋼 60(1974)5649.
- 6) Y.Hosoi, N. Shinoda, Y. Tsuchida and M.Sakakibara, Superalloys-Metallurgy and Manufacture, AIME, N.Y. (1976)67.
- 7) S. Yamaguchi, H.Kobayashi, T.Matsumiya and S.Hayami, International Conference: Residuals, Additives and Materials Properties (1978年5月 於: ロンドン) に発表。
- 8) H.E.Bishop and J.C.Riviere, Acta Met 18(1970)813.