

© 1986 ISIJ

Ni 基超耐熱合金 Mod. IN-100 粉末焼結材の加工性と静的再結晶

論 文

鳥阪 泰憲*・中沢 克紀*・宮川 松男*²

Workability and Static Recrystallization of Powder-Consolidated Nickel-Base Superalloy Mod. IN-100

Yasunori TORISAKA, Yoshinori NAKAZAWA and Matsuo MIYAGAWA

Synopsis :

There is a limit to rolling of Ni-base superalloy IN-100 at the temperature range room temperature~1250°C because of about 60% γ' volume fraction.

In a series of our experiments, however, it was shown that powder-consolidated Mod. IN-100 by hot isostatic pressing could be rolled at the temperature range 850~950°C. Tests were carried out with powder-consolidated Mod. IN-100 to make clear quantitatively the effects of rolling reduction, annealing temperature and annealing time on the recrystallization. Furthermore, it was shown that Mod. IN-100 as powder-consolidated was possible to become superplastic and its total elongation exceeded 300% over a suitable range of temperature and strain rate.

1. 緒 言

超耐熱合金は 1930 年頃、アメリカやイギリスで開発され、1965 年頃からジェット機のエンジンに採用されるにおよび、ますます材料特性の高度化が要求されるようになった。そして現在では、Fe 系、Ni 基および Co 基の 3 種類に限定された感があり、中でも Ni 基は最もよく使用されている。しかしながら、最近の Ni 基の大部分は γ' 生成元素である Al+Ti が約 7 wt% を越え、熱間加工ができないため鍛造材にならざるを得ない。厳密に言えば、 γ' が 60 vol% を越えるため、融点が下がり、再結晶温度が非常に高くなつて、熱間加工領域がほとんどなくなるからである。したがって、無理にタービンブレードおよびディスクを製造する場合、鍛造材から偏析のない最も良好な個所を選び、機械加工に頼らざるを得ないが、この方法では歩留りが非常に悪く、極端な場合は一割以下となつてしまうため、現実には行われていない。

このような中で、暗夜に光明のように現れたのが十数年前、米国 Pratt & Whitney 社による Gatorizing 法¹⁾²⁾ と称する超塑性等温鍛造のシステムである。これはアトマイズ法で製造された Ni 基あるいは Ti 系合金粉末を軟鋼でケーシングした後、再結晶温度直下の温度で押出し、その加工熱でもつて再結晶を起こさせ、緻密

な超微細結晶粒を得た後、更にこれを再結晶温度以下で、ひずみ速度を制御させながら等温鍛造を行うことによつて超塑性を発現させるもので、通常法に比べて鍛造圧力が 1/3 以下で済むということである。事実、このシステムによる Ni 基超耐熱合金 IN-100 製ディスクが F 100 エンジンに搭載され、十数年も空を飛んでいるということは鍛造材を展伸材に変えたばかりでなく、これまでの超塑性合金=弱い材料であるという認識を覆したという意味で、その歴史的意義は非常に大きい。そして現在では、上記システムは押出しの代わりに HIP (Hot Isostatic Pressing) を使つて粉末を固化し、その後の鍛造を 2 段階に分け、第 1 段鍛造で再結晶微細組織を得、第 2 段鍛造で超塑性を発現させるという方法や、最初のアトマイズ粉そのものに冷間加工を与え、HIP で固化と同時に再結晶微細組織を得、鍛造で超塑性を発現させる (Thermoplastic 法) という方法など種々の改良版が提案されている。これらの場合、大前提として超耐熱合金の再結晶による結晶粒微細化条件を定量化する必要があることはいうまでもないが、現在そのような定量化は全くなされてない。それは超合金のプリフォームが HIP→押出しの工程で行われるため、押出し温度が再結晶開始温度を越えることが多く、また押出し材の軸方向および半径方向で、ひずみ量が異なり正確な加工量が把握できないからである。そこで本研究では、

昭和 59 年 10 月 29 日受付 (Received Oct. 29, 1984)

* 工業技術院機械技術研究所 工博 (The Mechanical Engineering Laboratory, Agency of Industrial Science and Technology, 1-2 Namiki Sakura-mura Niihari-gun Ibaraki pref. 305)

*² 長岡技術科学大学 工博 (The Technological University of Nagaoka)

Table 1. Chemical composition (wt%).
C/M : Cast material, P/M : Powder-consolidated material

Material	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Co	Ti	Al
Mod. IN-100 C/M	0.02	<0.02	<0.02	0.004	0.001	<0.02	Bal.	12.43	3.17	18.44	4.42	4.88
Mod. IN-100 P/M	0.063	<0.05	<0.008	<0.005	<0.003	<0.002	Bal.	12.43	3.40	18.36	4.27	4.84
(IN-100 C/M) (0.18)							(Bal.)	(10.0)	(3.0)	(15.0)	(5.0)	(5.50)

Material	Nb	Hf	Zr	B	W	Fe	V	Cd+Ta	Pb	Bi	O	N
Mod. IN-100 C/M	1.39	0.39	0.05	0.021	—	—	—	—	—	—	7 (ppm)	10~13 (ppm)
Mod. IN-100 P/M	—	—	0.053	0.023	0.03	0.088	0.650	<0.02	<0.1 (ppm)	<0.2 (ppm)	103 (ppm)	23 (ppm)
(IN-100 C/M) (—)			(0.05)	(0.015)	(—)	(1.0)						

前記プリフォームを大型の押し設備に頼ることなく、HIP→圧延の工程で行って、全域にわたって一様な加工量を付与することにした。この場合 Ni 基 casting 材が圧延された報告は皆無であるため、まず健全な圧延材を得る条件の探索を行い、その後結晶粒微細化のための静的再結晶に及ぼす加工度および加熱温度や加熱時間などの焼なまし条件の影響を種々調べ、更にプリフォームのない HIP したままの材料の超塑性への可能性を検討した。なお、材料は Ni 基超耐熱合金 Mod. IN-100 粉末焼結材 (以下、図表には P/M と略記する) に焦点を絞った。また、再結晶の場合は比較のために、溶製材 (以下、図表には C/M と略記する) も若干用いた。

2. 試料および実験方法

試料には Table 1 に示す組成を有する MERL 76 の溶製材および Mod. IN-100 のアトマイズ粉を用いた。前者は大同特殊鋼株式会社製、後者は米国 Homogeneous Metals Inc 製である。後者の標準粒度は -325 メッシュであった。

なお、MERL 76 は IN-100 の改良合金であることから、以後すべて Mod. IN-100 溶製材と書くことにする。

次に、再結晶のための加工および焼なましであるが、溶製材は 1200°C×2h 溶体化処理後、880°C 温間圧延を行った。圧下率は 31, 52, 59, 71, 77 および 80% の 6 種とし、焼なまし温度は 700~1200°C、焼なまし時間は 5min および 1h とした。

粉末材はアトマイズ粉を大気中で SUS 304 のカプセル (外径 101.6mm×長さ 100mm, 肉厚 1.5mm~2.5mm) に真密度比 60~65% で充填し、 5×10^{-3} Torr の脱気を行い、その後密封した。次いで、このカプセルに 1100°C×91.2MPa×1h の HIP 処理を施した後、粉末界面に付着した Ar を粉末界面の 3 重点に凝集させる目的で TIP (Thermal Induced Porosity の略) テスト

を 1180°C×1h 加熱後空冷なる条件で行い、HIP 成形時に Ar ガスが微量侵入したかどうかのチェックを行った。その後、これを放電加工により所定の寸法 (長さ 70mm×幅 15mm×厚さ 5mm, なお溶製材は長さ 44mm×幅 8mm×厚さ 5mm) に仕上げ、850°C 温間圧延を行った。圧下率は 50, 63 および 80% の 3 種類とし、焼なまし時間は溶製材の場合と同様、5min および 1h で行った。なお、溶製材および粉末焼結材ともに温間圧延はロール周速 82mm s⁻¹ で、所定の圧下率まで 0.1mm ずつ、数十パスで行った。

硬さ測定はエメリー紙とバフで研磨した後、マイクロビッカース硬さ計 (荷重 300gf, 時間 10s) を用いて、5 個の測定値の平均をとり、硬さ値とした。

顕微鏡による組織観察には、溶製材にマーブル液を、粉末焼結材にカーリング液を用いた。

3. 実験結果

3.1 圧延実験

溶製材は室温から融点直下まで種々の温度で圧延したが、全面ひび割れが生じ、健全材は全く得られなかった。これは結晶粒界に沿って偏析した粗大 γ' のためであると思われる。しかしながら、粉末焼結材はこれとは様相を異にし、低温側で全面ひび割れが生じ、高温側ではクロコダイル割れが生じた。しかし、850~950°C の中温域で、健全材が得られることが確認された。この温度域は多量に γ' を含む Ni 基合金の異常硬化域、“hump” の直上に相当するもので、これについては後述する。

3.2 再結晶挙動

溶製材および粉末焼結材の硬さ値が各焼なまし温度および焼なまし時間に対してどのように変化するかを Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 に示す。Fig. 1, Fig. 2 は溶製材の場合で、Fig. 3, Fig. 4 は粉末焼結材の場合で

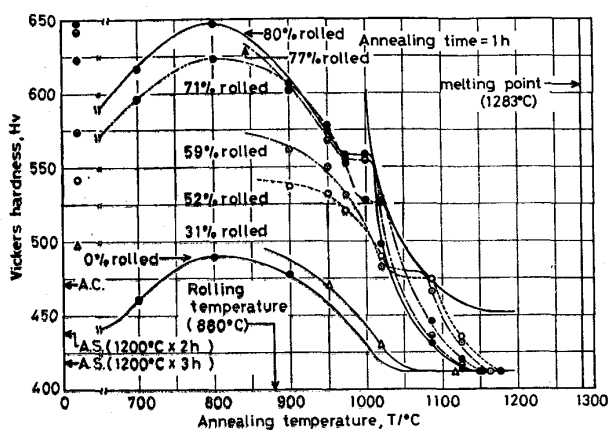


Fig. 1. Effect of annealing temperature on the hardness at room temperature (C/M : Cast material).

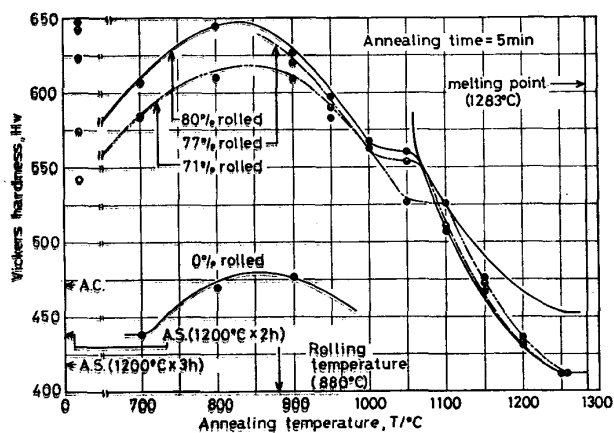


Fig. 2. Effect of annealing temperature on the hardness at room temperature (C/M).

ある。また、Fig. 1, Fig. 3 は焼なまし時間が 1h, 他は 5min としたときのものである。次に、Photo. 1 は Fig. 3 の各点における組織を示したものである。なお、これらの図および写真中、A.R. は圧延材の、A.H. は HIP 焼結材の、A.C. はインゴット材の、A.S. は溶体化処理材の、また Rec. Temp. は再結晶終了温度の略で、融点はすべて溶製材の値を使用したものである。

4. 考 察

4.1 中温域における異常硬化

健全材の得られた温度範囲が“hump”の直上に相当することは先に述べたとおりである。Fig. 5 は溶製材 (as solution treatment) および粉末焼結材 (as HIP) の高温におけるビッカース硬さを測定し、この“hump”位置を明らかにしたものであるが、粉末焼結材のこのピーク位置をより明確にするため、Fig. 6 に示す試験片 (図中の A, B, C は熱電対位置を示し、温度制御は A で行つた) を、高温用サーボパルサー³⁾ を使つて高温で引張る

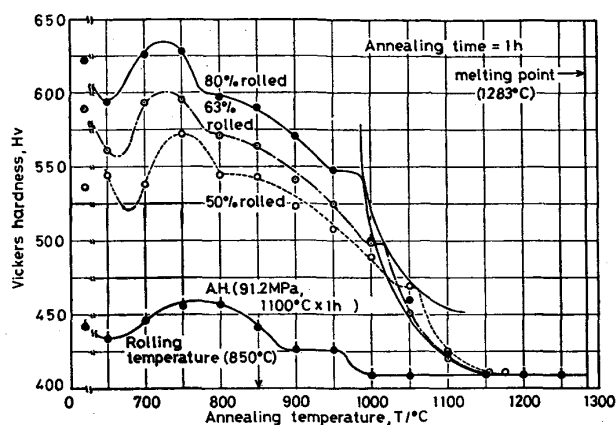


Fig. 3. Effect of annealing temperature on the hardness at room temperature (P/M : Powder-consolidated material).

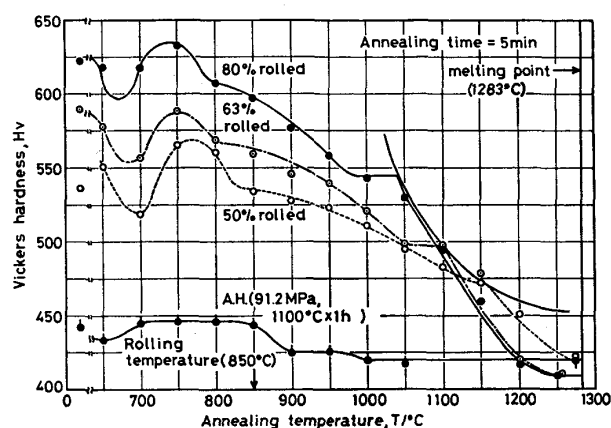


Fig. 4. Effect of annealing temperature on the hardness at room temperature (P/M).

ことにした (クロスヘッド移動速度一定)。使用した材料は A.H. 材である。この結果を Fig. 7 および Fig. 8 に示す。これらから、0.2% 耐力および引張強さともに室温から 400°C まではほぼ一定であるが、400°C を越えると漸次低下の傾向を示し、600°C で極小値を有し、その後温度上昇とともに逆に増加していくことがわかる。そして、更に温度が上昇すると 750°C 付近で、0.2% 耐力および引張強さは極大値を有した後、急激に低下する。 γ' を多量に含む Ni 基合金のこのような特異な現象については、まだ定説はないが、現在のところ温度上昇とともに fcc の規則格子である γ' の APB (anti-phase boundary の略) を形成する {111} 面上のすべり抵抗が大きくなるためである^{4)~6)} とされている。P. BEARDMORE ら⁷⁾ は種々の量の γ' を含む Ni 基合金を $7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ で圧縮試験を行つた結果、700°C で 75 Å オーダの超微細 γ' (hyperfine γ' または cooling γ') が急激に粗大化および再固溶を示したことから、上記“hump”の生じる原因を次のように明らかにした。すな

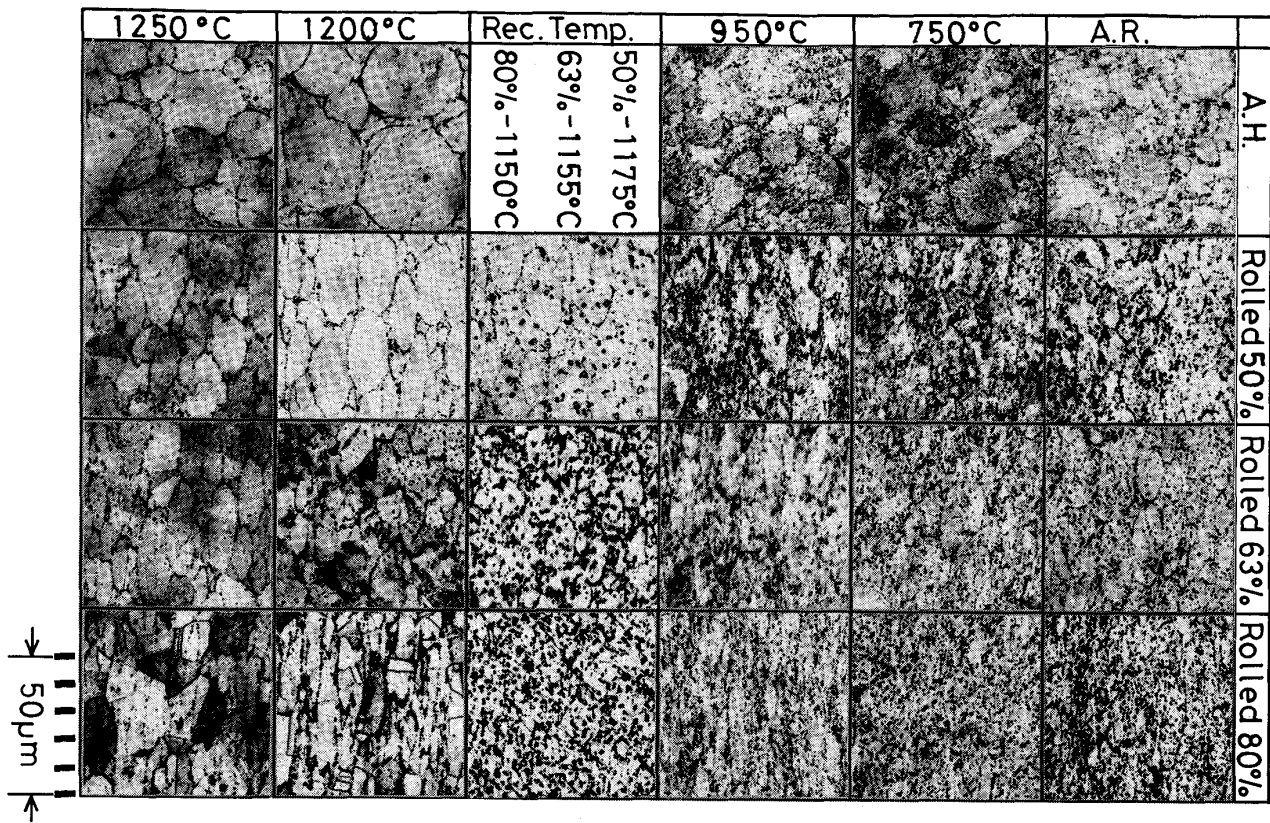


Photo. 1. Optical microstructures of Mod. IN-100(P/M) rolled and then annealed at various temperatures for 1 h.

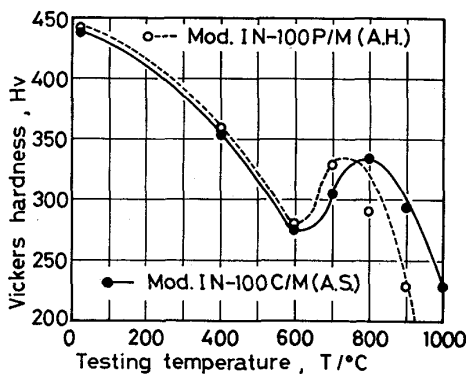


Fig. 5. Hardness at various temperatures.

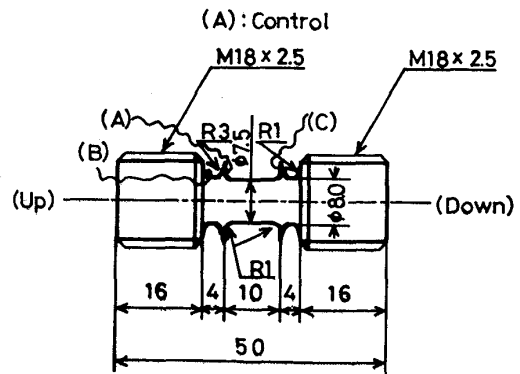


Fig. 6. Size of specimens for tension testing.

わち、この現象は加熱温度が 700°C までは母相である fcc の不規則格子を有した γ 中に、冷却過程で超微細析出した cooling γ' が強度を支配し、700°C 以上では γ 中に最初から析出している 0.5 μm オーダーの粗大 γ' (coarse γ' または primary γ') が強度を支配するようになるためであるとしている。更に γ 単相が 600°C 付近で若干強度が増大するのは γ' の影響ではなく、ひずみ時効のためであるとしている。このひずみ時効は温度は異なるが、著者らも認めたもので、Fig. 8 に示したように、400°C 付近で動的ひずみ時効によるセレーション

が明確に現れているのがわかる。

ここで、Mod. IN-100 粉末焼結材を加熱した場合の高温時での組織変化を著者らの実験結果に合うようにまとめれば、以下になるものと思われる。

(1) 室温~600°C

組織は (γ +cooling γ') + primary γ' で、primary γ' の APB を形成するすべり抵抗が小さいため、強度は前者が支配する。また 400°C 付近では、動的ひずみ時効が生じるため、強度および伸び値は増大するが、400°C を越えると、ひずみ時効の消滅および cooling

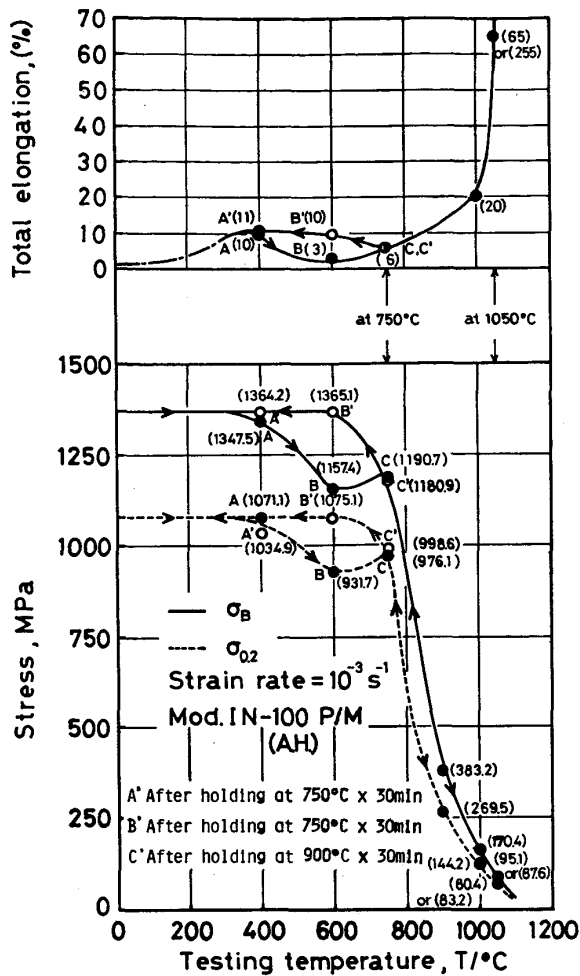


Fig. 7. Mechanical properties at various testing temperatures.

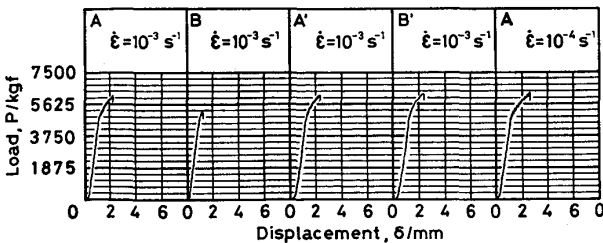


Fig. 8. Stress-strain curves in case of Fig. 7.

γ' の粗大化のためそれらは低下する。

(2) 600°C~750°C

600°C 付近で cooling γ' が再固溶を開始するため、 γ 単相の強度は急激に低下することが考えられるが、温度の上昇とともに {111} 面上の超格子転位 (らせん転位) の {100} 面への交差すべりが漸次増すため、この部分が不動化され^{4)~6)}、見かけ上 primary γ' の {111} 面上での APB エネルギーは大きくなる。したがって、この面上のすべり抵抗は増大することになるため、強度は primary γ' が支配するようになって、逆に強度は増

す。なお、以上は primary γ' が微細なため、転位はこれを cutting する形で進行することを前提としている。

(3) 750°C 以上

{100} 面上のすべり抵抗が減少するため、転位のすべり面は {111} から、部分的に漸次、APB を形成しない {100} に移る^{4)~6)} ことおよび γ' の規則度が失われていく⁸⁾ こと、更に 750°C 以上で長時間保持すると、primary γ' の粗大化が生じるため、部分的に転位は cutting から転位ループを残したいわゆる bypass へと移行することなどから、全体としての APB エネルギーが急激に減少していくため、強度は著しく低下する。

Fig. 1~Fig. 4 で生じた 700°C~850°C における異常硬化は上記 (1)~(3) とはその様相を異にする。すなわち、この異常硬化は実は硬化というより、650°C 付近の加熱で cooling γ' が粗大化し、cooling γ' による硬化が失われることにより見かけ上現れたものである。

ここで、750°C を経験した材料を 600°C に冷却した場合を考える。600°C で長時間保持すれば、750°C からの冷却過程で微細に析出した cooling γ' は粗大化することが予想され、その場合の強度も Fig. 7 の B で示すとおりになるであろう。しかしながら、短時間保持では 750°C で固溶した cooling γ' が微細に析出したままの組織が 600°C で得られることが予想され、600°C 長時間保持にくらべ強度および伸び値も増大することになる。実際、Fig. 7 に示したように、750°C で 30 min 保持後、600°C に冷却し、10 min 保持した場合は、強度および全伸びも増大している (図中、B')。この機械的性質の向上は γ' を多量に含む Ni 基合金を加工する上で大事な要因となる。例えば、圧延を行う場合、たとえ均一加熱を行っても、圧延時には材料の表面および中心は所定の温度を下回り、特に表面はかなり温度が低下するものと思われる。そして、この低下した表面温度と中心温度が大体 500~750°C 付近におさまる、表面、中心ともに延性が若干あつてかつ表面強度と中心強度との差が小さいときに健全な圧延材が得られることになる。

今回の本実験範囲内では、先に述べたように加熱温度が 850~950°C のときに丁度上記条件を満たしたものと思われる。しかしながら、加熱温度が 1000°C を越えると、圧延時の表面温度も 600°C を越えることが予想され、材料の表面および中心ともに延性は十分あるが、これらの強度差が大きくなって、ひび割れは生じないが、クロコダイル割れが生じるようになる。一方、加熱温度が低くなれば、表面温度も 500°C を割ることになり、Fig. 7 に示したように材料の表面および中心ともに延性は十分あるように思われる。しかしながら、400°C

付近の延性は 動的ひずみ 時効によるもので, Fig. 8 に示したように, これはひずみ速度依存性を有することから, 圧延のような高ひずみ速度 (本実験の圧延時におけるひずみ速度は, 板厚が 5 mm から 1 mm まで 0.1 mm ずつ減少した場合, 幅広がりが無視できれば, $1.6 \times 10^{-1} s^{-1} \sim 7.5 \times 10^{-1} s^{-1}$ に相当する) では, 動的ひずみ時効による高延性は期待できない. ところが, 材料表面と中心との強度差はそんなに大きくないことから, クロコダイル割れは生じないが, 全面ひび割れが生じるようになる.

4.2 再結晶挙動

次に再結晶挙動についてであるが, Mod. IN-100 は,

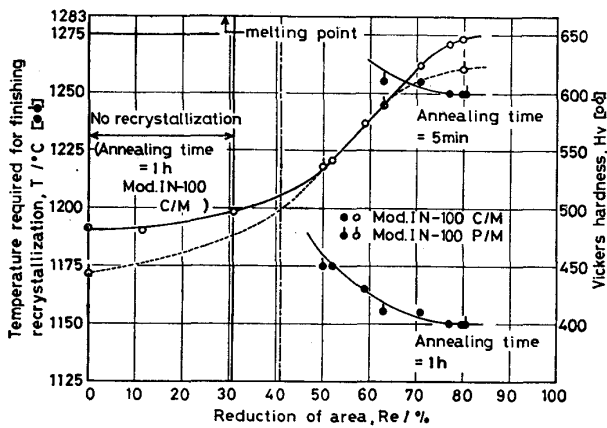


Fig. 9. Relation between rolling reduction and annealing temperature required for finishing recrystallization in Mod. IN-100 when annealing time is 5 min and 1h.

再結晶開始点と終了点が広範囲にまたがっている. これは分散強化型合金によく見られるもので, 母地の回復が析出した非常に硬くて脆い γ' 相に妨げられたためであろう. また本試供材は再結晶終了温度が加工度の影響を強く受けており, その度合は Fig. 9 に示すとおりであ

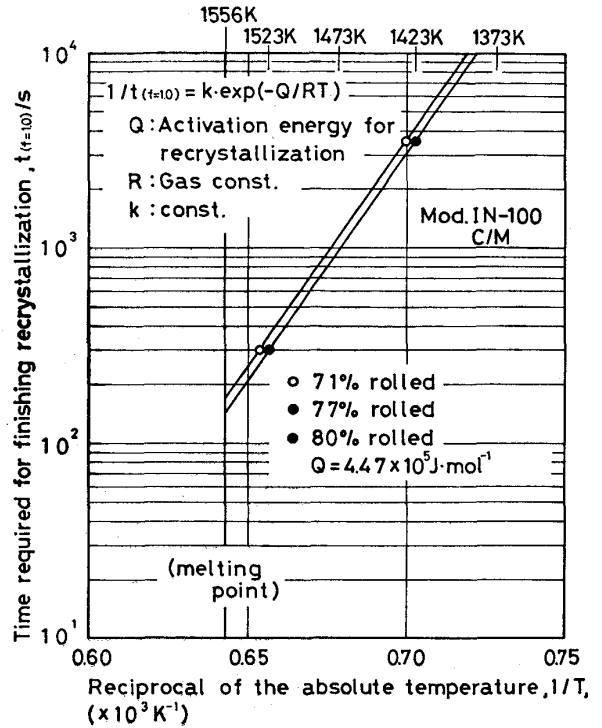


Fig. 10. Activation energy for finishing recrystallization.

	A.H.	Rolled 50%	Rolled 63%	Rolled 80%
Rec. Temp.	50%- ?	—————		
	63%- 1255°C			
	80%- 1250°C			
1275°C				



Photo. 2. Optical microstructures of Mod. IN-100 (P/M) rolled and then annealed at various temperatures for 5 min.

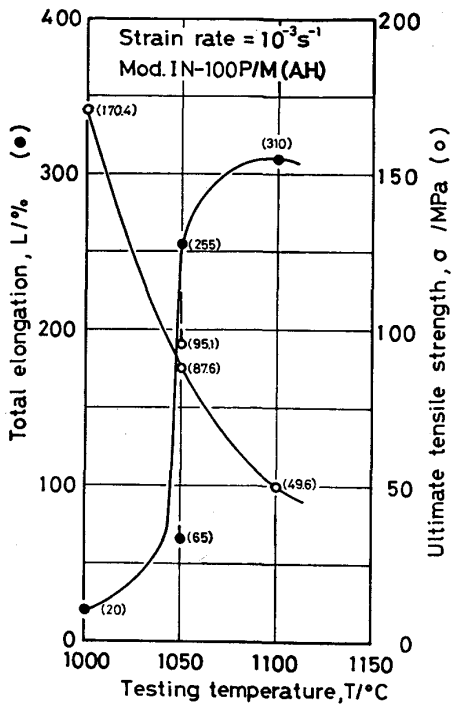


Fig. 11. Mechanical properties at various testing temperatures.

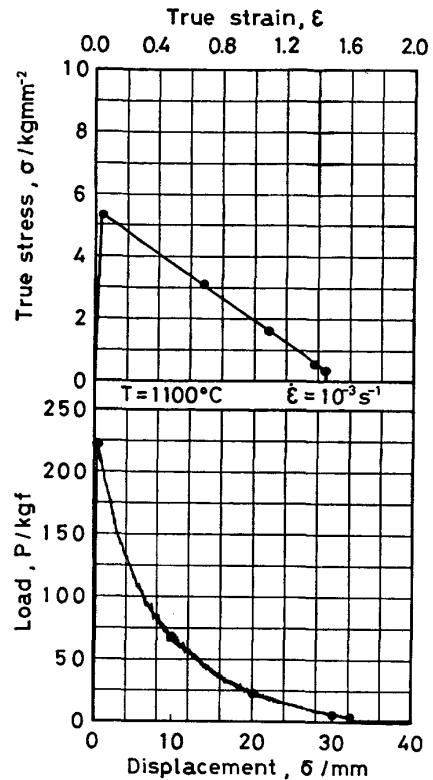


Fig. 13. True stress-true strain (top) and nominal stress-nominal strain (bottom) curves.

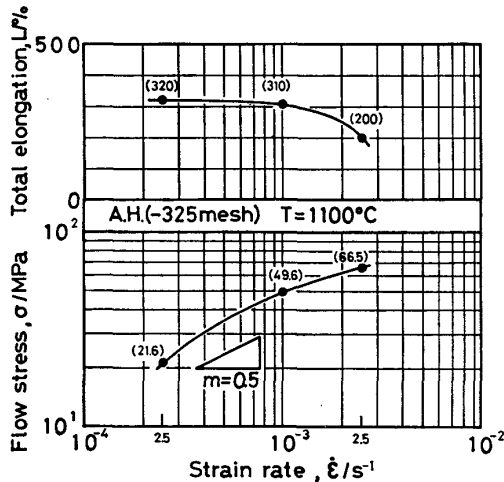


Fig. 12. $\ln \sigma$ and total elongation $v. \ln \dot{\epsilon}$ curve calculated from total elongation tests performed at temperature indicated and different initial strain rates.

る。この図から、Mod. IN-100 溶製材および粉末焼結材ともに再結晶組織を得るのに必要な加工度、すなわち臨界加工度は約 40% 前後であることがわかる。しかしながら、粉末焼結材では、Photo. 1 に示したように、たとえ臨界加工度を満足しても、その加工度が低ければ得られる再結晶組織は粗である。例えば、A.H. 材では一つのアトマイズ粉の中に数個の結晶粒が見られたにもかかわらず、50% 圧延 $-1175^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 焼なまし材では、一つのアトマイズ粉が一つの結晶粒となつている。

故に、再結晶により超微細組織を得るには、少なくとも 70% 以上の加工度が必要である。しかしながら、80% 以上では Fig. 9 に示したように加工硬化が飽和に達する、すなわち転位密度の増大による stored energy に限界があることから、再結晶により微細組織を得るための最適加工度の上限は 80% 付近になるものと思われる。次に、再結晶温度に及ぼす焼なまし時間の影響であるが、加熱保持時間が短くなればなるほど、再結晶終了温度は高温側にずれる傾向があり、その度合は Fig. 10 に示すとおりである。この場合、再結晶に要する活性化エネルギーは、溶製材および粉末焼結材ともに $Q=447\text{ kJ. mol}^{-1}$ となり、この値は 25Cr-20Ni オーステナイトステンレス鋼 (JIS SUS 310) と同程度である。一般に、IN-100 の γ' 固溶温度は 1150°C 付近と言われており (これは Photo. 1 から明らかである)、例えば Fig. 4 に示したように再結晶温度が高くなつて、上記 1150°C を越えることになれば、Photo. 2 に示すように γ' の存在によつて抑制されていた微細結晶粒が γ' の再固溶のために急激に粗大化の傾向を有するようになる。したがつて、焼なまし時間は極力長くする必要がある。また、以上は再結晶のための加工度を少なくした場合にも言えることで、これは先に述べたとおりである。

4.3 高温域における A.H. 材の延性

最後に、試験温度が 1000°C 以上における A.H. 材の大きな延性 (Fig. 7 参照) についてであるが、著者らはこれをより明確にするため、更に高温で引張ることにした。その時の結果を Fig. 11 に示す。これより、1100°C の試験温度で全伸びが 310% と最大値に達することがわかる。この異常伸びが何に起因するのかわかるため、Fig. 12 に示す変形応力-ひずみ速度曲線図を求め、その勾配から m 値を推定した結果、ひずみ速度が $2.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ から 10^{-3} s^{-1} の範囲内では、約 0.7~0.4 と非常に高い値を示している。また Fig. 13 に示すように、ひずみ速度が 10^{-3} s^{-1} での公称応力-公称ひずみ曲線 (図中、下) を標準長さ全域にわたって変形は一樣であると仮定して変換した真応力-真ひずみ曲線 (図中、上) が加工軟化を示していることから、上記異常伸びは結晶粒界すべりに基づく超塑性が発現した結果によるものと思われる。本来これを断定するには、変形時の活性化エネルギーを求め、格子拡散および粒界拡散に要する活性化エネルギーと比較する必要があるが、本実験では Fig. 12 に示したように、変形時の活性化エネルギーを求めるにはデータがあまりにも不足しているため、断定するには至らなかった。

また、R. G. MENZIES ら⁹⁾は IN-100 アトマイズ粉末を 1075~1115°C の温度範囲での押出しによって微細結晶粒を有するバルク材にした後、これを種々の温度およびひずみ速度で引張った結果、 10^{-3} s^{-1} のひずみ速度で約 50 MPa の変形応力 (全伸び量のデータがないので、変形応力で比較することにした) を、980°C の試験温度で得たのに対し、著者らの as HIP 材では、1100°C まで昇温しないと得られなかった。このことは、as HIP 材を超塑性材料として使用するにはかなりの無理があり、製造工程の途中で再結晶による結晶粒の微細化を何らかの形で図る必要があることを示しているものと思われる。

5. 結 言

Ni 基超耐熱合金 Mod. IN-100 粉末焼結材に再結晶を施すことにより、次の諸点を明らかにした。

(1) γ' を多量に含む IN-100 は 700~850°C において異常硬化現象、いわゆる "hump" を示す。

(2) 加熱温度を 850~950°C にすれば圧延が可能である。

(3) IN-100 の臨界加工度は溶製材、粉末焼結材ともに約 40% 前後である。すなわち、約 40% 以下の加工度では再結晶しない。

(4) IN-100 の γ' の再固溶温度は約 1150°C である。したがって、1150°C 以上に加熱すれば、 γ' の存在によつて抑制されていた結晶粒粗大化が生じやすくなるため、たとえ再結晶させても、微細組織は期待できない。故に、再結晶終了温度は 1150°C を越えないようにする必要がある。そのためには、

㊸ 加工度——70% 以上の加工度を与える。

㊹ 焼なまし時間——長くする。

なる条件で再結晶させなければならない。

(5) IN-100 粉末材は HIP による焼結のままでも、試験温度 1100°C、ひずみ速度 10^{-3} s^{-1} で、全伸びが 300% 以上に達し、その時の流動応力は 49.6 MPa であつた。

なお、本研究は通産省・工業技術院の実施する「次世代産業基盤技術研究開発制度」のもとで進められたものである。

文 献

- 1) Pratt & Whitney Aircraft Group: Technical Report, AFML-TR-77-80, ADA 053614 (1977), p. 95
- 2) 米国特許 No. 35, 9503 (1970年7月7日)
- 3) 容貝昌幸, 鳥阪泰憲, 中沢克紀, 金戸孝夫, 辻修: 金属, 54 (1984), p. 19 [アグネ]
- 4) K. AOKI and O. IZUMI: JMS, 14 (1979), p. 1800
- 5) 鈴木朝夫: 金属, 54 (1984) 10, p. 12 [アグネ]
- 6) 鈴木朝夫: 日本金属学会会報, 21 (1982), p. 19
- 7) P. BEARDMORE, R. G. DAVIES, and T. L. JOHNSTON: Trans. TMS-AIME, 245 (1969), p. 1545
- 8) 西山幸夫, 上村隆夫, 喜多清, 林忠司, 梶川享志: 日本金属学会誌, 38 (1974), p. 779
- 9) R. G. MENZIES, J. W. EDINGTON, and G. J. DAVIES; Met. Sci. (1981-5), p. 210