

© 1986 ISIJ

Ni 基超耐熱合金 Mod. IN-100 粉末焼結材 の結晶粒微細化を目的とした予加工条件

技術報告

鳥阪 泰憲*・中沢 克紀*・宮川 松男*²

Preform Conditions for Powder-consolidated Nickel-base Superalloy Mod. IN-100 Aimed at Grain Refinement

Yasunori TORISAKA, Yoshinori NAKAZAWA and Matsuo MIYAGAWA

Synopsis :

Superplastic isothermal forging process called Gatorizing has been developed for manufacturing of turbine discs of nickel-base superalloy IN-100.

A key point of this technology is a preform processing aimed at grain refinement for superplasticity but no details have been made public.

Therefore, powder-consolidated Mod. IN-100 samples made by a hot isostatic pressing were extruded at various reductions and temperatures.

The optimum conditions required to obtain the fine grained sound sample and the recrystallization behaviour during extrusion and subsequent annealing were investigated.

It was shown from results that (1) the reduction should exceed about 70% and (2) the temperature range should be 1353-1393 K, strictly speaking, 1393 K was most desirable.

Furthermore, it was discussed whether a tensile strength and an elongation at 1033 K of greater than 1568 MPa and 20% which were aimed at by "the R & D Project of Basic Technology for Future Industries" sponsored by Agency of Industrial Science and Technology, MITI, were possible or not to be achieved by a optimum work processing, for a traditional alloy.

1. 緒 言

最近の Ni 基超耐熱合金は γ' 生成元素である Al+Ti が約 7 wt% を超えることが多いため、必然的に γ' が 60 vol% を超えることになつてほとんど熱間加工ができない。しかしながら、このような合金を鍛造可能にする加工プロセス、すなわち "Gatorizing 法" と称する超塑性等温鍛造のシステム¹⁾ が十数年前米国 Pratt & Whitney 社によつて開発された。そして現在では MA 6000 で代表される Ni 基 ODS (酸化物分散強化型) 合金にもその適用が検討されている。このシステムは Ni 基超耐熱合金 IN-100 のタービンディスク用に開発されたもので、この技術の最も大きなポイントは超塑性材を得るための結晶粒微細化を目的とした予加工 (プリフォーム) にあり、その詳細は全く公表されていない。この予加工を押しで行う場合、一般的には、①IN-100 のアトマイズ粉を軟鋼でシース (Canning) し、押しを行う、②IN-100 のアトマイズ粉を HIP (Hot Isostatic Pressing) により固化した後、押しを行うの二通りのいずれかが採用されることが多いが、①、②いずれにし

ても、どんな条件で押ししても微細組織を有する健全材が得られるという保証はなく、先に述べたようにこの辺のデータが全く公表されていない。しかしながら、この場合押し時の加工度および押し温度の 2 点が健全材を得るための決め手になると同時に組織に大きな影響を及ぼすことはいうまでもない。一般に IN-100 では加工度を大きくすればするほど微細な組織が得られる²⁾ ことから、中でも特に重要な点は後者の押し温度であると思われる。

R. G. MENZIES ら³⁾ は IN-100 の押しによる結晶粒微細化の支配因子は動的再結晶であるとし、そのためには押し温度の下限は再結晶温度より 250 K 低い 1173 K、また上限は γ' の固溶温度 (1423 K) でなければならぬとしている。しかしながら、著者らが Mod. IN-100 を上記下限温度より若干低いが、1123 K で 80% 圧延した結果、再結晶は何ら認められなかつた²⁾。そこで本研究では、押しによる結晶粒微細化の支配因子は完全な動的再結晶ではなく、完全な静的再結晶あるいは動的+静的再結晶ではないかという仮定のもとに、予加工として先に述べた②による方法を取り上げることとし、

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 6 月 3 日受付 (Received June 3, 1985)

* 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 of Mod. IN-100 atomized powder (wt%).

Material	C	Si	Mn	PP	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Co	Ti	Al
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

Material	Nb	Hf	Zr	B	W	Fe	V	Cd+Ta	Pb	Bi	O	N
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)

Mod. IN-100 HIP 材を種々の温度および加工度で押し出すことにより、健全材を得るための成形限界曲線を求めた。また、得られた健全材の再結晶挙動を軸方向および半径方向に対して調べ、微細組織を有する健全材を得るための最適押し出し条件について検討すると同時に、通産省・工業技術院の実施する次世代プロジェクトの一つが目指している引張強さおよび全伸びが、既存合金に対する加工プロセスの最適化によつて達成可能かどうかを探る目的で、押し出し条件が Ni 基超耐熱合金特有の“hump”を生じる中温度域での強度および全伸びなどの機械的性質に及ぼす影響を調べ、若干の考察を行うことにした。

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米国 Homogeneous Metals Inc. 製の -325 メッシュ Mod. IN-100 のアトマイズ粉を用いた。

この粉末を Fig. 1 に示すように大気中で SUS 304 のカプセル (肉厚 1.5 mm~2.5 mm) に真密度比 60~65% で充填し、 5×10^{-3} Torr. で脱気を行い、その後密封した。ついで、このカプセルに 1373 K \times 91.2 MPa \times 3600s 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 1453 K \times 3600s 加熱後空冷の条件で行い、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、SUS

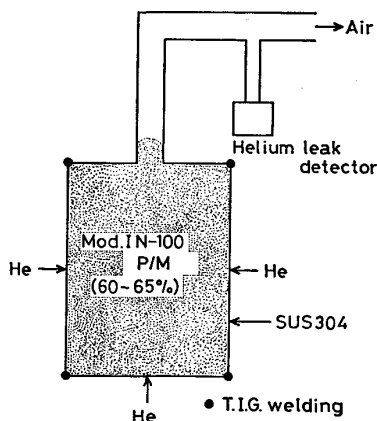


Fig. 1. Leak test of capsule and canning of Mod. IN-100 atomized powder.

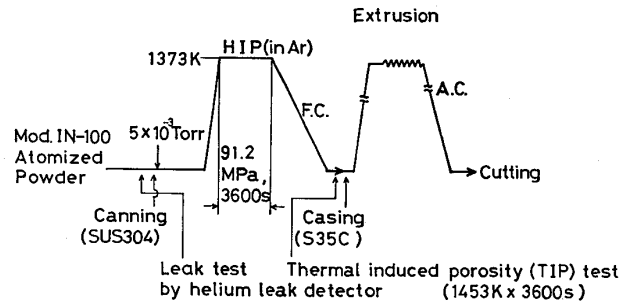


Fig. 2. Preform processing diagram.

304 のカプセルを機械加工により除去し、押し出し時の加工度の調整およびダイスの保護のために、再度これに S35C で Casing を行い、ついでラム速度 20 mm s^{-1} で押し出した (Fig. 2 参照)。この場合の設定加工度 (casing のため、実際の加工度とは異なる) および押し出し温度は次の Fig. 3 に示す 9 種類とした。

3. 実験結果および考察

3.1 押し出し時の成形限界曲線

Mod. IN-100 HIP 材を 9 種類の条件で押し出し、そのときの荷重-時間曲線や押し出し後の形状などについて種々調べた。その結果を Fig. 3 に示す。図中、 Re は設定加工度、 $Temp.$ は押し出し温度、 Die, ϕ はダイス径、 (R) は得られた実際の加工度をそれぞれ示したものである。また、図中下段で寸法が 2 段になっているのは押し出し前方部分がすべて S35C であつたためである。

押し出し後の試料を軸に直角方向にいくつか切断して調べた結果、荷重-時間曲線に、波うちの見られる条件で押し出した試料にはすべて Fig. 4 に示すような空洞が観察された。HIP 時には真密度比 100% であつたことおよび TIP 試験では Ar ポロシティが機械的性質に影響を及ぼすほど存在していなかつたことから、この空洞は材料因子ではなく、押し出し時の力学的因子によつて生じたものと考えられる。すなわち、半径方向の圧縮応力よりも軸方向の引張応力が著しく大きかつたために生じたもので、そのため荷重-時間曲線にこの空洞生成に対応した波うちが現れたのであろう。現に、加工度が大きい、すなわち圧縮応力が大きい場合には全く空洞のな

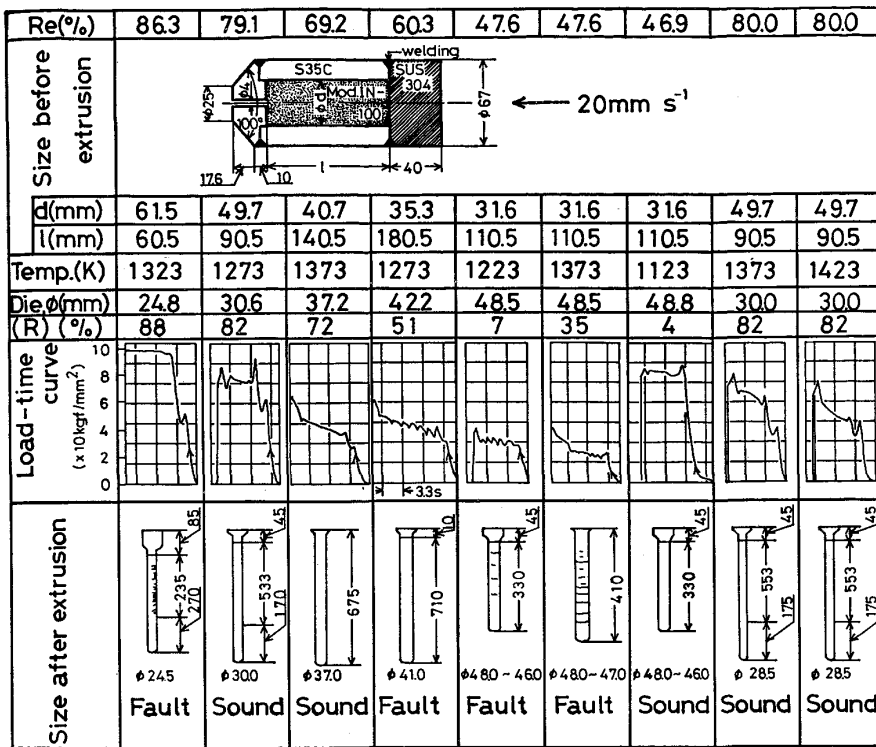


Fig. 3. Size of samples and load-time curves after extrusion in various conditions.

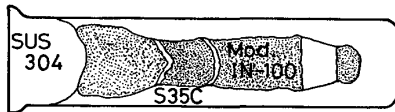


Fig. 4. The sample extruded in unsuitable conditions.

い健全材が得られたのに対し、加工度が小さい場合にはほとんどの押し出し材が空洞の生じた欠陥材であったことはこの理由の妥当性を裏づけているものと思われる。Fig. 3 中、86.3%-1323 K 押し出しの場合に、不健全材と記してあるが、これは空洞が発生したためではなく、必要な押し出し力が押し出し装置の最大容量である 400 t を超えたため押しつぶまりが生じたことによるもので、おそらく 400 t をはるかに超える押し出し装置を使つていれば、完全な健全材が得られたと思われる。

Fig. 3 から押し出し時の成形限界曲線を求めた結果を、Fig. 5 に示す。この場合の横軸はすべて実際の加工度をプロットしたもので、この図および Fig. 3 から高温側かつ高加工度側では、設定加工度と実際の加工度とはおおよそ一致しているのに対し、低加工度側では変形のかなりの部分を casing 材である S35C が受け持ったため実際の加工量が設定加工度と比べてはるかに低いことがわかる。また、図中、実線は力学的因子による成形限界を、破線は押し出し装置の容量による成形限界を示しており、Mod. IN-100 は 70% 以上の加工度を与えない

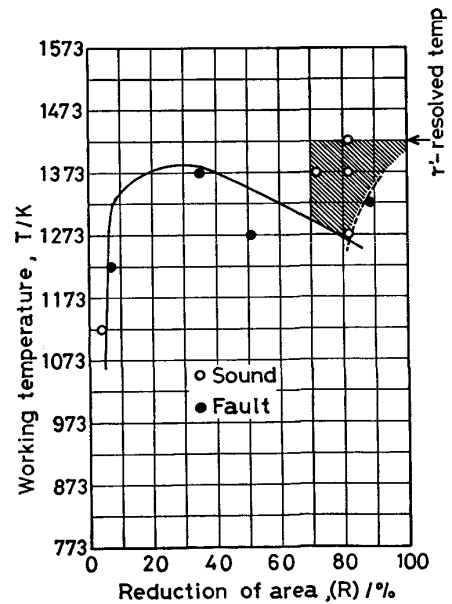


Fig. 5. The optimum conditions of extrusion required to obtain fine-grained sound sample.

と微細組織が得られないという事実²⁾ および先に述べた MENZIES らの条件から、超塑性材を得るための押し出し条件はおそらく図中、斜線部の範囲になるものと思われる。なお、図中、約 40% (Mod. IN-100 の臨界加工度²⁾) 以上における成形限界曲線は再結晶開始温度に一致させている²⁾。

一般に、予加工を押し出しで行えば、軸方向と半径方向

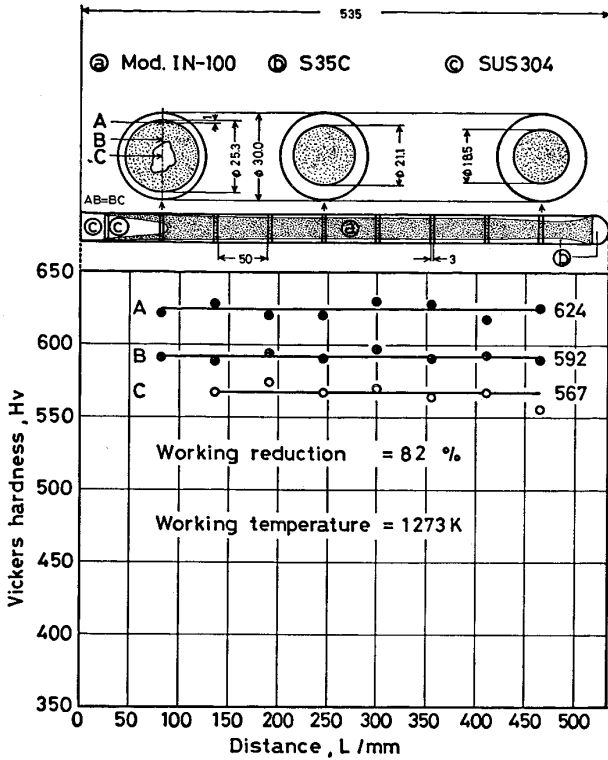


Fig. 6. Vickers hardness distribution of sample 82%-extruded at 1273 K.

でひずみ量が異なり正確な加工度を把握することができないという欠点があるので、著者らはひずみ量の分布を調べるために、軸に直角方向にいくつか切断された4種類の健全押し材の硬さを測定した。4種類とも硬さ分布については同様の傾向が見られたので、82%-

1 273K 押し材に限ってその結果を Fig. 6 に示す(82% -1 423K 押し材の B,C 領域のみ、軸方向に対し、押し材前半分は硬さが一定であったが、後半分は硬さの増大が見られた。しかしながら、これは押し時の温度低下によるとみなせるので、次の Fig. 7 では前半分の硬さで代表させることにした)。これから、軸方向に対しては4種類とも硬さに大きな差はなく、問題はむしろ半径方向の硬さ分布であることがわかる。

先に著者らは Mod. IN-100 に種々の加工度による 1 123 K 圧延を行った結果、80% 以上では加工硬化は飽和に達することを示した²⁾。このことおよび一般に押し材では、中心部のひずみ量に比べて表面に近づくほどひずみ量は大きくなるが、中心部のひずみ量は設定加工度におけるひずみ量に大体一致することから、もし温度の因子を全く無視できれば、半径方向の硬さの差はあり得ないはずで、実際 Fig. 6 で生じた半径方向の硬さの差は押し時の温度分布によるとみなすことができる。

3.2 微細組織を有する健全材を得るための最適押し条件

一般に、Mod. IN-100 HIP 処理材のビッカース硬度は 440 付近である。しかしながら、上記押し材中、82%-1 423 K 押し材の中心部を除いてはすべて硬さが 440 をはるかに超えていた。これは押し時、再結晶が完全に終了していなかつたためと思われる。そこで、これら押し材に種々の温度で 3600 s の焼なましを施すことにした。Fig. 7 にその結果を示す。なお、図中①は 80%-1 123 K 圧延材の結果である。これより、

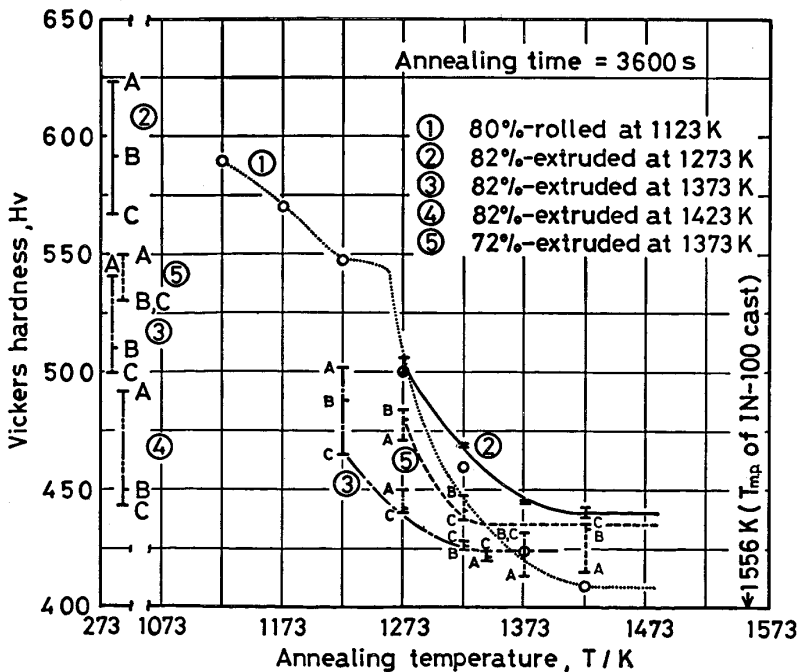


Fig. 7. Effect of annealing temperature on room temperature hardness of extruded samples.

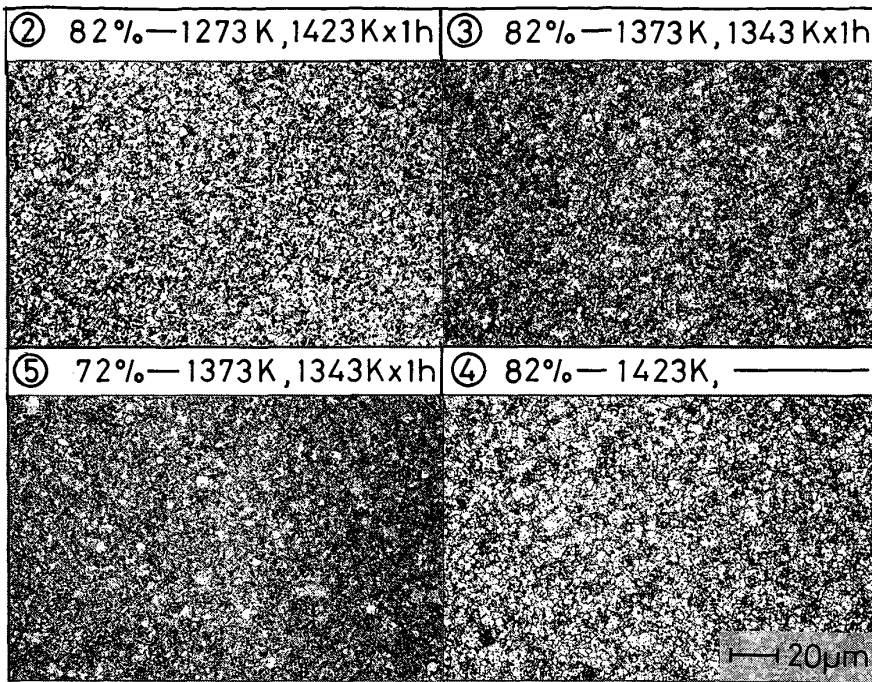


Photo. 1. Optical microstructures of extruded and subsequently annealed samples showing finishing of recrystallization.

押出温度が高くなれば、焼なましにおける再結晶終了温度は低温側に移行（図中、①②では約 1423 K、③⑤では約 1343 K）し、特に 82%—1423 K 押出しになると、その中心部では押出し時に再結晶が完全に終了していることがわかる。Photo. 1 は Fig. 7 ②～⑤ 押出し材の中心部 C の再結晶終了組織を示したもので、押出温度または焼なまし温度が γ' の固溶温度である 1423 K になると、結晶粒が急激に粗大化することがわかる。

Fig. 8 は横軸に押出温度、縦軸に細粒の得られる焼なまし温度（焼なまし時間は 3600 s）をとつて上記事実を示したものである。図中○印は 80%—1123 K 圧延材

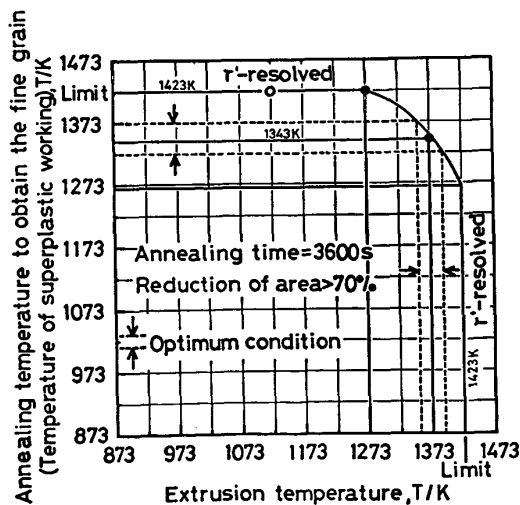


Fig. 8. Optimum condition of extrusion for superplastic working.

の結果²⁾で、また Limit は γ' の固溶温度を示しており、この温度を超えれば Photo. 1 に示したように結晶粒が急激に粗大化するため、押出しにおいても、焼なましにおいてもまた超塑性試験においてもこれ以上の温度は絶対にさげねばならない。以上から、押出しによる結晶粒微細化の支配因子は次のようにまとめられるものと思われる。

(a) 1273 K 以下での押出し

押出し加工中に動的再結晶が起こらないので 1423 K × 3600 s の焼なましを必要とする。それゆえ支配因子は静的再結晶。よつて得られた結晶粒は比較的粗大なものとなる。

(b) 1273 ~ 1423 K での押出し

押出し加工中に動的再結晶が部分的にしか起こらないので (1273 ~ 1423) K × 3600 s の焼なましを必要とする。それゆえ支配因子は動的再結晶 + 静的再結晶。よつて得られた結晶粒は超微細なものとなる。

(c) 1423 K 以上での押出し

押出し加工中に動的再結晶が起こるので焼なましは不要。それゆえ支配因子は動的再結晶。よつて得られた結晶粒は比較的粗大なものとなる。

そこで、つぎに押出し材の超塑性挙動を調べた。Fig. 9 は 1323 K における引張試験時の全伸びをひずみ速度に対してプロットしたものである。図中の①、②、③、⑤は Fig. 7 および Photo. 1 の番号にそれぞれ対応する。しかし、この場合の③は押出しのまま焼なましを行

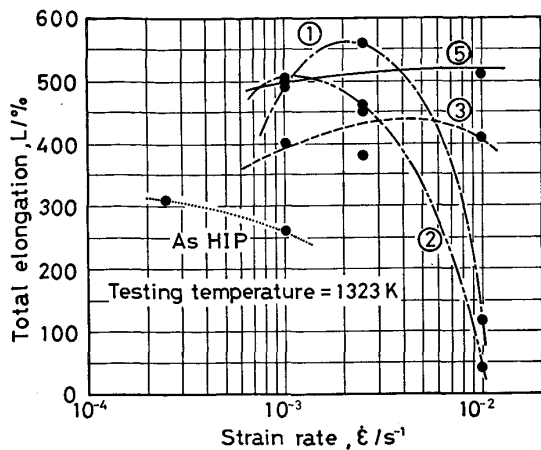


Fig. 9. Effect of strain rate on the total elongation.

つていない。これ以外の場合にはすべて Fig. 8 および Photo. 1 に示した焼なまし (3600s) が施されている。この図から比較的高ひずみ速度側での延性は as HIP 材 → ②, ①材 → ③, ⑤材のグループの順に向上しているのがわかる。そして, ②, ①材は先に述べた条件(a) (本実験では(c)の条件による押し材④は引張つていないが, Photo. 1 に示したように, ④は②と同様の組織であることから, (a)の条件による押し材または圧延材と同様の超塑性挙動を示すものと思われる)に, ③, ⑤材は条件(b)にちょうど一致している。このことは先に述べたように, 良好な超塑性を得るには予加工時の押し温度は絶対 1423 K を超えてはならないこと, 更に再結晶のための焼なまし温度も 1423 K を超えるような条件では絶対施してはならないことを意味するものである。特に, 1423 K の焼なましを施した②, ①材が高ひずみ速度側で極端な延性低下の傾向を示すようになることは実際の超塑性鍛造を行う上で致命的である。これに対し, ③, ⑤材の高ひずみ速度側では, 低ひずみ速度側同様, それほど延性の低下は見られない。そして, ③材よりも⑤材の方が優れている。③材と⑤材におけるこの相違は 1343 K × 3600s の焼なましの有無から生じるもので, 引張試験時所定の温度に達してから, ③材に限り 3600s 程度 (本実験はすべて 600s 保持) の保持を行つていれば, ③材と⑤材における延性の相違は見られなかつたものと思われる。

Fig. 8 中の横方向の破線で示したように, 一般に Mod. IN-100 の最適超塑性発現温度は 1323 ~ 1373 K²⁾ である。そして, この温度範囲をちょうど再結晶終了温度にするための押し温度範囲を示したのが図中, 縦方向の破線である。すなわち, これらの破線は約 1353 K 付近で押しせば, 1373 K 以上で, また約 1393 K 付

近で押しせば, 1323 K 以上で超塑性試験または超塑性鍛造を行う場合, 昇温中あるいは一定温度保持中, 静的再結晶が終了するためあえて焼なましを施す必要はないことを示している。よつて超塑性のための微細結晶粒を得る最適押し温度は 1353 ~ 1393 K の範囲内, 厳密には静的再結晶終了温度が超塑性発現温度の下限値 1323 K になる 1393 K が最も望ましいものと思われる。この場合, 加工度を 70% 以上にするという条件はもちろん必要である。

3.3 加工プロセスによる中温域での引張特性の改善

次に, 加工プロセス, 特に温間加工が高温での機械的性質にどのような影響を与えるのかを調べるために, as HIP 材, 82%-1373 K 押し材および 80%-1123 K 圧延材について種々の温度で引張試験を行つた。Fig. 10 に引張強さの, Fig. 11 に全伸びの結果をそれぞれ示す。Fig. 10 から, 加工材は hump 温度 (加工材では hump 現象が明瞭に認められなかつたため, ここでは, 引張強さが急激に減少する温度とした) までは引張強さが著しく高いが, hump 温度を超えると as HIP 材同様急激に引張強さが減少することがわかる。また, 加工温度が低いほど hump 温度が低温側に移行するため, 試験温度が as HIP 材の hump 温度, すなわち 1033 K を超えると, 逆に加工材の引張強さが as HIP 材を下回

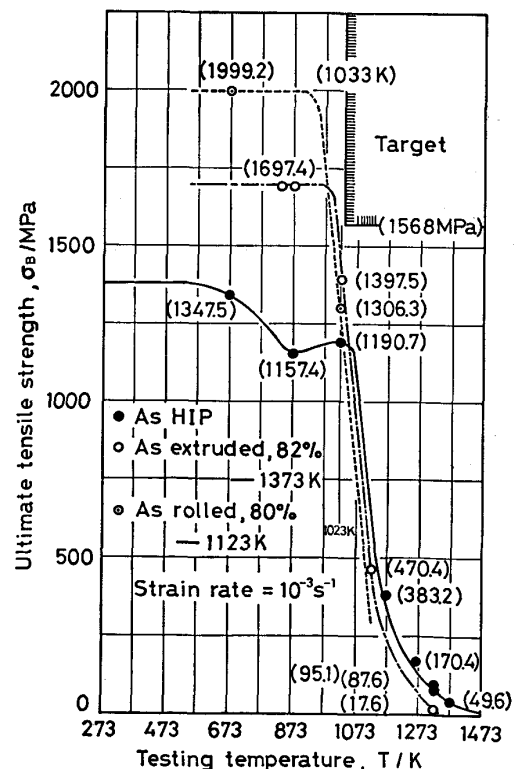


Fig. 10. The temperature dependence of ultimate tensile strength.

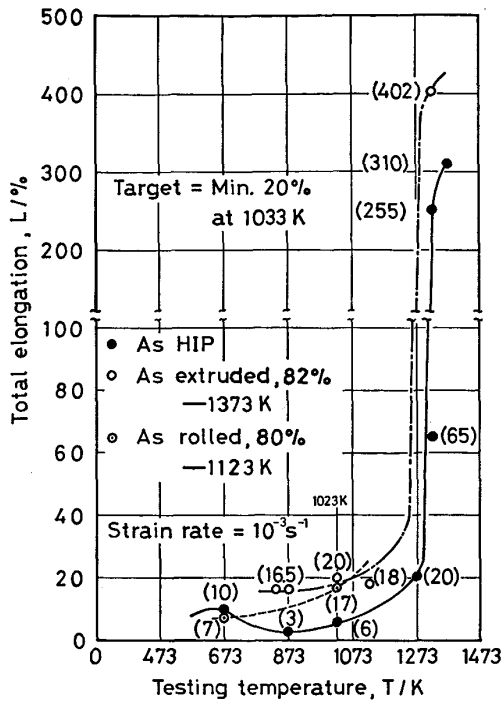


Fig. 11. The temperature dependence of total elongation.

るようになる。更に、得られた種々の荷重-変位曲線を検討した結果、as HIP 材、加工材ともに、hump 温度までは一様伸びしか認められなかつたのに対し、hump 温度を超えると局部伸びが認められるようになった。そして、上記の hump 温度の低温への移行および hump 温度以上における局部伸びの現出のため、Fig. 11 に示したように 1023 K 前後で加工材の方が高延性を示すようになったものと思われる。

なお、Fig. 10, 11 中の Target は通産省・工業技術院の実施する次世代プロジェクトの一つ「高性能結晶制御合金」が目指している一つの目標値 (1033 K において、引張強さは 1568 MPa 以上、全伸びは 20% 以上) である。

Fig. 12 は横軸にビッカース硬度をとり、常温での硬さが hump 温度 (実線)、1013 K (破線)、1023 K (破線)、1033 K (破線) での引張強さ、および hump 温度の変化 (一点鎖線) に及ぼす影響を示したものである。また、Fig. 13 は Fig. 10 を若干模式的に示し、これに Fig. 12 に一点鎖線で示した hump 温度を併記したものである。これらの図から、加工プロセス、特に温間加工によつて Mod. IN-100 の中温域における機械的性質の向上を図る場合、単に加工度を増せばよいというものではなく、最適な加工度の存在することがわかる。この最適加工度を知るには、例えば先に述べた次世代プロジェクトの開発目標を例にとれば、まず Fig. 13 の 2 点

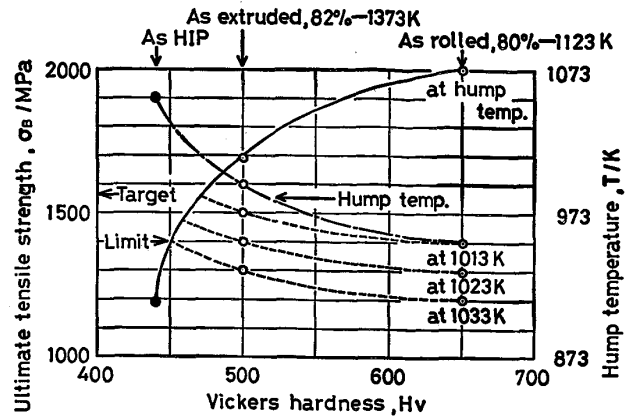


Fig. 12. Effect of hardness on hump temperature and ultimate tensile strength.

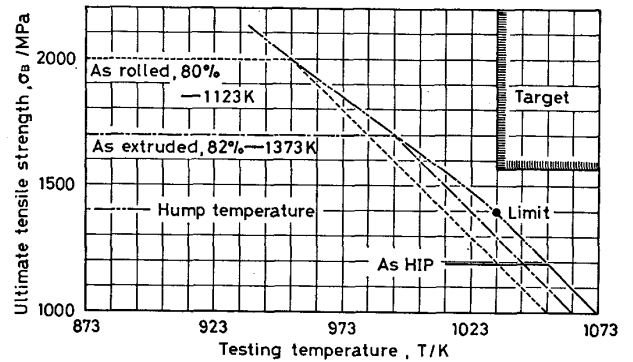


Fig. 13. Semischematic temperature dependence of ultimate tensile strength.

鎖線で示したように、得られた個々の材料の hump 温度曲線を求める必要がある。なぜなら、この hump 温度曲線が個々の設定温度における引張強さの限界値を与えることになるからである。残念ながら、Mod. IN-100 では、1033 K における引張強さは 1400 MPa (図中、Limit) が限界である。しかしながら、たとえ前記の次世代プロジェクトの開発目標 1568 MPa に及ばないにしても、Fig. 12 から、硬さが as HIP の HV 440 からわずか 10 だけ増した HV 450 になるような条件で押し出し、圧延または鍛造を行うだけで延性が向上し、かつこの 1400 MPa が得られるならばそのメリットは非常に大きい。なぜなら、Fig. 14 に示すように既存の超耐熱合金で、1033 K においてある程度の延性を有し、引張強さが 1400 MPa を超えるような材料は現在存在しないからである。なお、図中 TMP 3 シリーズ (Ni-6.9 Co-10.8 Cr-3.1 Mo-3.4 W-3.9 Al-2.8 Ti-3.9 Nb-0.7C-0.01B-0.05Zr, wt%) は次世代プロジェクトの一環として、金属材料技術研究所が合金設計によつて提案し、工業技術院が開発した⁴⁾もので、等温鍛造後安定化熱処理が施されている。

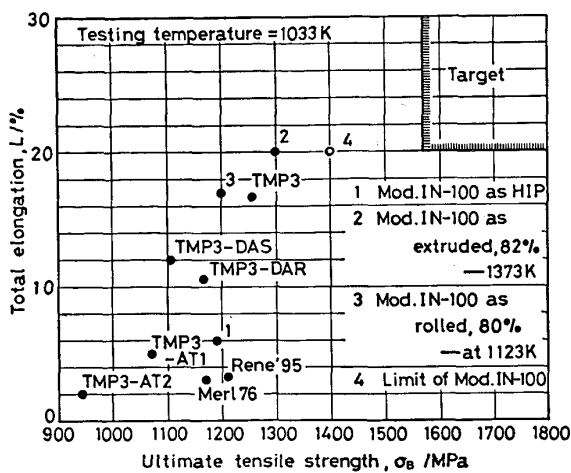


Fig. 14. Mechanical properties of various nickel-base superalloys at 1033 K.

以上、加工プロセスによる Mod. IN-100 の機械的性質の実験結果について述べたが、特に「なぜ hump 温度が温間加工を施すことにより変化するのか」また「なぜ延性が温間加工を施すことにより向上するのか」の 2 点については早急に金属学的解明を行う必要がある。しながら、そのためには加工による APB エネルギーやすべり系の変化、規則化の程度、 γ' の挙動、 γ - γ' 間の整合性および Mismatch の大きさならびに集合組織などの変化をすべて定量化する必要があり、非常に大きな問題となるためこれらについては今後の課題としたい。

4. 結 言

Mod. IN-100 HIP 材を種々の温度および加工度で押し出した結果、健全材の得られる成形限界曲線を求めるとともに以下の諸点を明らかにした。

(1) 押し出しによる結晶粒微細化の支配因子は主に静

的再結晶で、押し出し温度が高くなればなるほどその再結晶終了温度は低下する。そしてその場合の最適押し出し条件は次のとおりである。

① 加工度は 70% 以上とする。

② 押し出し温度は 1353 K~1393 K の範囲内、厳密には 1393 K が最も望ましい。

(2) (1)を満足する条件、例えば 72%-1373 K 押し出し後、1343 K×3600s の焼なましを施した材料は 1323 K の試験温度および 10^{-3} ~ 10^{-2} s $^{-1}$ のひずみ速度で 500% 以上の全伸びを示す。

(3) 焼なましを施さない加工材では引張強さが hump 温度までは著しく高いが、hump 温度を超えると急激に低下する。また、加工材の常温での硬さが大きいほど上記 hump 温度は低温側に移行する。

(4) hump 温度までは一様伸びしか認められなかったが、hump 温度を超えると局部伸びが現れるようになる。したがって、(3)の hump 温度の低温側への移行および上記局部伸びの現出から、加工材の中温域での延性は向上することになる。

なお、本研究は先に述べた「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, ADA053614 (1977), p. 95
- 2) 鳥阪泰憲, 中沢克紀, 宮川松男: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 815
- 3) R. G. MENZIES, J. W. EDINGTON, and G. J. DAVIES: Met. Sci. (1981-5), p. 210
- 4) 原田広史: 第 2 回次世代産業基盤技術シンポジウム予稿集 (1984.11 月), p. 231