

高Ni合金アトマイズ粉末の表面性状と成形体の特性

福田 匡*・大橋 善久*・薄木 智亮*²・小川 和博*³・神代 光一*⁴

Surface Characteristics and Properties of Consolidated Material for Gas Atomized High Ni Alloy Powder

Tadashi FUKUDA, Yoshihisa OHASHI, Noriaki USUKI, Kazuhiro OGAWA and Koichi KOSHIRO

Synopsis : Effects of atomizing condition on surface characteristics of nitrogen atomized Alloy 625 (high Ni alloy) powder and properties of the consolidated material have been investigated. The surface characteristics of the gas atomized powder depend largely upon the cooling rate after solidification even in an inert gas atmosphere. The amount of desorbed water increases with decreasing the powder size, whereas the dependence of cooling rate after solidification on the water content is negligibly small. The adsorbed water on the powder surface can be desorbed by evacuation at elevated temperatures. In addition, especially in case of slow cooling, significantly large amounts of oxides and/or hydrides, such as Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, are formed resulting in blowholes in the welding process of the consolidated material. Finally we have confirmed that the consolidated material of rapidly cooled gas atomized powder encapsulated and evacuated at 400°C has no blowhole in the welded metal. The tensile test and impact testing give almost the same results as the wrought materials.

Key words : powder metallurgy ; superalloy ; atomization ; weldability ; powder compact ; rapid cooling ; oxides/hydrides.

1. 緒言

高合金製品を粉末冶金法によって製造することにより、インゴット法で発生しやすい成分偏析を抑制すると同時に最終製品形状に近い素形材を製造することが広く行なわれている。このとき原料の合金粉末はアトマイズ法で生成される場合が多く、酸化を抑制すべき成分系ではアトマイズ媒体に不活性ガスを用いる方法によって、高合金鋼や高速度鋼の粉末が製造されている。しかしながら、不活性雰囲気下において粉末を生成して取り扱った場合においても、粉末表面に成形体の特性に影響を及ぼす酸化物等が存在することによって、粉末ないしは粉末成形体の特性に好ましくない影響を与える場合があるが、それらの生成要因は明らかにされていない。

粉末表面の生成物について Olefjord¹⁾は窒素ガスアトマイズ法によって生成した25Crフェライト系ステンレス鋼粉末の表面にはFe, Cr, Mn, Siの酸化物等²⁾、マルテンサイト系ステンレス鋼粉末の表面には主としてFeの酸化物等が島状に生成しその厚みは5~10nm程度であることを明らかにしている。しかしながら粉末表面の生成物と粉末製造条件との関係あるいは成形体の特性との関係については言及されていない。したがって粉末表面において酸化物等が生成

する条件および粉末表面の生成物が粉末成形体に与える影響を明らかにすることが粉末材料の特性向上のために必要である。

著者らは原油輸送、化学工業装置あるいはボイラ機器等の用途向けに、高い耐食性を有する高合金層を低合金鋼管の外面あるいは内面にクラッドした高耐食性かつ高強度鋼管の製造技術を検討するなかで、高合金層と低合金鋼母材との界面の密着性に優れたクラッド鋼管が粉末冶金法によって製造出来ることを見出している²⁾。このなかで耐食性高合金層の十分な性能発現のために高合金粉末の性能改善に取り組み、耐食性、機械的強度また溶接性を高める検討を進めているが³⁾、これらの特性を十分に高めて実用に供するには、表面が十分に清浄な粉末を製造する技術が必要である。

本研究では高Ni合金の粉末成形材の特性向上を目的とし、表面に生成する酸化物等は粉末を急冷することで抑制でき、機械的特性が良好であるとともに溶接金属中にも気孔が発生しないことを確かめた。

2. 実験方法

窒素ガスアトマイズ法により高Ni合金粉末を生成して水

平成8年1月16日受付 平成8年3月4日受理 (Received on Jan. 16, 1996; Accepted on Mar. 4, 1996)

* 住友金属工業(株)未来技術研究所 (Advanced Technology Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660)

* 2 住友金属工業(株)総合技術研究所 (Corporate Research and Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

* 3 住友金属工業(株)総合技術研究所 (現: 人事第二部) (Corporate Research and Development Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., now No.2 Personnel Department)

* 4 住友金属工業(株)新材料事業部 (Advanced Material Division, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

分、表面生成物を分析するとともに、同粉末をカプセル充填し、HIP(熱間静水圧成形)あるいは熱間押し法によって作成した丸棒材の機械的特性ならびにビードオン溶接を施すことによる溶接特性を調べた。

2.1 粉末製造装置

Fig. 1 に試料粉末の生成に用いたアトマイズ装置の概略構成を示す。真空脱気後に不活性ガスでパージすることにより、装置内の酸素濃度を10ppm(0.001vol%)以下、露点を-65°C以下とした。あらかじめ成分調整した合金塊をAr雰囲気中で高周波溶解炉を用いて再溶解し、所定の温度に調節の後、傾転してタンディッシュへ注いだ。タンディッシュ内の溶湯温度がほぼ定常値になったのち、ストッパーを上方へ移動してタンディッシュ底部の溶湯ノズル孔を通してアトマイズノズルに溶湯を供給し、流出した溶湯流に高圧の窒素ガスを噴射して粉碎、冷却し粉末を生成した。

溶湯のアトマイズによって生成した粉末が堆積するタン

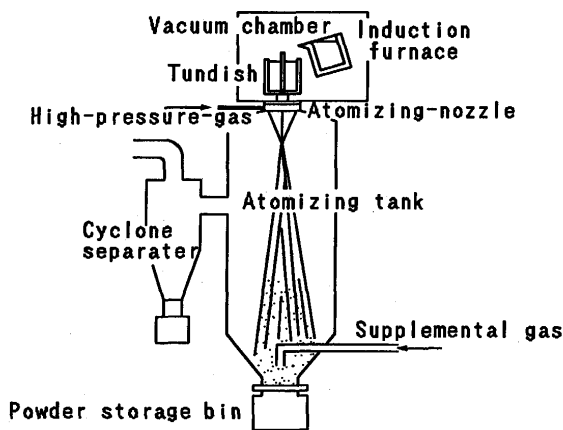


Fig. 1. Schematic of the gas atomization equipment.

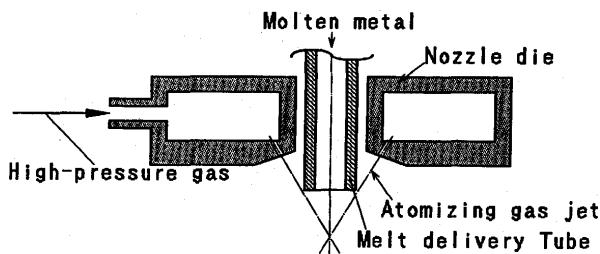


Fig. 2. Schematic of the gas atomization nozzle used in this study.

ク底部にアトマイズと同時にアトマイズに用いるのと同一種のガスを噴射し、この噴射ガス流量を変えることによって粉末の流動状態を変化させて粉末温度を変化させた。すなわち噴射ガス流量を多くすれば、堆積粉末は常温近くまで冷却され、また復熱する現象も認められない。反対に噴射ガス流量が少量の場合はアトマイズ直後の粉末は高温であり、アトマイズタンク内のガスと接触したまま常温まで徐冷される。アトマイズに用いたガスはサイクロンに導いて微粉末を分離した後、大気に放出した。

アトマイズが終了してから直ちにサイクロン入口の弁を閉じ、アトマイズタンクを密閉状態に保ったまま、粉末回収タンクが常温まで冷却された後、タンク底部の仕切り弁を閉めて生成したアトマイズ粉末を密閉回収した。表面性状の評価に用いた粉末はタンク底部の粉末タンクから回収したものをを用いた。

アトマイズノズルはFig. 2 に示すようにガス噴射器と溶湯管がほぼ一体になるように構成したコンファインド型(Confined-type)であり、溶湯管から流出した溶湯流はほとんど自由落下することなく、溶湯管出口で周囲から噴射されるガスの作用を受けてアトマイズされていることをビデオカメラによる撮影、観察によって確認した。

2.2 試料粉末

実験に用いた合金はInconel625に相当する成分を有する高Ni合金(Alloy625と呼称する)であり生成粉末の成分分析例をTable 1 に示す。窒素量は粒度によらず約0.04mass%であった。出湯温度は約1500°Cで各実験ごとに一定にし、またアトマイズ操作中におけるタンディッシュ内の溶湯温度の低下は約25°C以下であった。粉末回収量を出湯時間で除して溶湯の平均流量とみなした値は11~15kg/min、噴射ガスの圧力は約4.5-5.0MPa、ガス流量は約32~36kg/minであった。また生成粉末のメジアン径は60~65μmであった。

タンク底部に連結された粉末タンク内の生成粉末は、仕切り弁を密閉したまま不活性ガスで置換したグローブボックス内に搬入して取り出し、分析用試料を分取した。成形体作成のための試料粉末はアルミニウムをコーティングしたポリエステル製の袋に入れて熱線シールした。これをシリカゲル式のデシケータの中で保管することにより、粉末が大気に暴露されることを抑制した。

試料粉末は粒子径によらずほぼ球形であり、一般にサテライトと呼ばれる微細粒子は少数であった。また、約100μmより大きい粒子のSEM像には外表面にデンドライト状の凝固組織が認められた。

Table 1. Chemical composition of the powder.

	(mass%)													
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Nb	Fe	Al	Ti	Ni	O	N
Product	0.004	0.45	0.47	0.002	0.002	21.1	8.84	3.66	3.45	0.06	0.005	59.5	0.009	0.042
						20.0	8.0	3.15						
Spec. ※	<0.015	<0.5	<0.5	<0.015	<0.015	-23.0	-10.0	-4.15	<5.0	<0.4	<0.4	>58.0		
※	UNS N06625 UNS;ASTM Unified Numbering System								N06625;Ni-Cr-Mo-Nb alloy (Alloy625)					

2・3 粉末特性の測定

生成した粉末をグローブボックスから取り出し、JIS Z 8801に規定されたふるいを用いて、空調された室内で所定の粒度に分割し、再び不活性ガスでパージされたグローブボックス内に保管した。

水分分析はJIS M 8211に準拠してカールフィsher滴定法で行なった。試料は前記のグローブボックス内で保管した粉末を大気中に取り出して速やかに測定に供した。本方法における水分分析の精度は 5×10^{-4} mass%であった。

粉末の表面分析にはVG ESCA 3 MK IIを使用し、AlのK α 線を用いた。表面汚れ、および表面カーボン汚れを除去する0.5nm程度のArスパッタをしてからX線光電子分光法(XPS分析)にて分析した。粉末試料としては150~250 μ mならびに75~106 μ mにふるい分けしたものを対象にし、インジウム板に乗せて軽度の冷間プレスをした。

2・4 TIG試験

試料粉末をステンレス鋼製のカプセルに充填し、400°C-1hの脱気を施したあと封口して、1200°C-200MPa-1hのHIP処理を施して成形体を作成した。このHIP成形材にFig. 3に示すTIG法によってビードオン溶接を施し、溶融した部分の断面を顕微鏡観察して溶接金属に発生した気孔の発生量、気孔径を測定した。気孔の発生量は、数視野の顕微鏡写真から溶接金属断面に占める気孔の断面積を画像処理を援用して求めた。なお、実管は熱間押し出し法によって製造したが、溶接特性についてはHIP材がより簡便に結果が求められる押し出し材を用いた試験結果とよい相関があるため、HIP材を用いて試験した。

2・5 機械的特性の試験方法

TIG試験の場合と同様にして作成した試料粉末のカプセルを1150°Cに加熱し熱間押し出しによって丸棒状の成形体を作成した。この成形体に1200°C-10minの熱処理を施した後、押し出し方向と引張方向が一致するようにJIS Z 2201に従って6mm径の丸棒引張試験片を、押し出しと直角方向が衝撃方向と一致するようにJIS Z 2202に従って4号試験片を採取した。

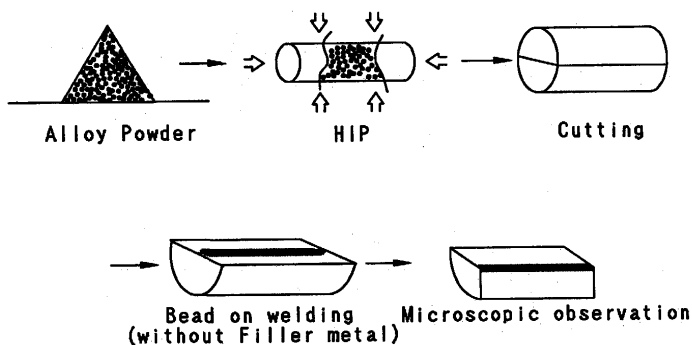


Fig. 3. The TIG test procedure.

3. 実験結果

3・1 粉末の含有水分

Fig. 4は試料粉末の加熱温度を100°Cずつ上昇させ、水分の検出が認められなくなるまで保持して各温度帯での粉末の水分量を測定した結果である。38/45 μ mの比較的微粒子の場合、水分の分析値は200°C~300°Cで最も大きい値を示し、500°C~600°C以上では検出限界以下となった。いっぽう150/250 μ mの比較的粗粒子の場合、加熱温度帯の違いによる水分の分析値に大きな差は認められず、500°C以上では検出限界以下となった。

つぎに粒度別にふるい分けした粉末の水分を測定した結果をFig. 5に示す。微粉末ほど水分値が高い値を示すことから水分は粉末粒子表面に吸着されていると考えられる。また徐冷粉と急冷粉で水分値に差異は認められなかった。これらの結果から、粉末材の水分パージには500°C程度までの加熱が必要と推定される。実用的には真空脱気しつつ加熱することで水分を脱着させることが一般的であり、粉末を

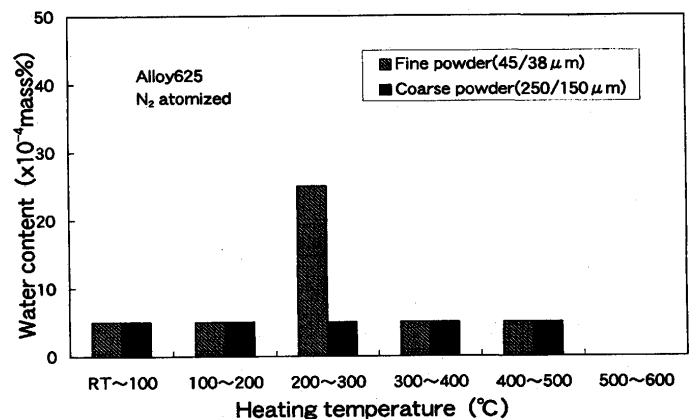


Fig. 4. Water content of the atomized powder for various heating temperatures.

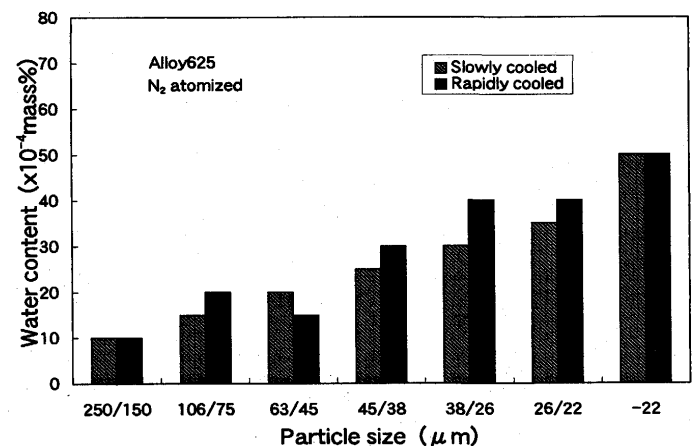


Fig. 5. The water content versus the powder particle size with different cooling rates.

充填したカプセルを真空脱気する条件についてのモデル計算³⁾あるいは真空中で粉末を流動させて吸着ガスを除去する装置⁴⁾について述べられている。

3・2 粉末表面の生成物

Fig. 6 にXPS分析で得られたスペクトル曲線を示す。この分析結果から判明した事項はつぎのとおりである。

(1) Niの存在形態

粉末表面でNiは主にNi(OH)₂の形態で存在し、徐冷粉末では急冷粉末に対し金属Niのピークと較べたNi(OH)₂のピークが高いことから、Ni(OH)₂が非常に多いことが分かる。なお、徐冷粉末ではNiOも存在が認められた。また急冷粉末では250/150 μ m粉末と106/75 μ m粉末で粒度によるスペクトルの差はほとんど認められず、前記の2粒度の粉末に関する金属NiとNi(OH)₂の存在比はほぼ同一と見なすことができる。

(2) Crの存在形態

Crは主にCr₂O₃で存在し、徐冷粉末では急冷粉末に較べて金属Crのピークと較べたCr₂O₃のピークが高いことから、Cr₂O₃が非常に多いことが分かる。また急冷粉末では粒度によるスペクトルの差はほとんどないと判断され、250/150 μ m粉末と106/75 μ m粉末では金属CrとCr₂O₃の存在比はほぼ同一と見なすことができる。

(3) Moの存在形態

Moは主にMoO₃、MoO₂の形態で存在する。Moの場合、金属Moのピークと酸化物のピークとの相対的高さは急冷粉末と徐冷粉末とで相違が認められない。よってMo酸化物の状態は急冷と徐冷で差がないと考えられる。また粒度によるスペクトル差もほとんど認められない。

(4) Nbの存在形態

Nbは主にNb₂O₅、NbOの形態で存在し、徐冷粉末では急冷粉末に較べて金属Nbのピークと較べたNb₂O₅のピークが高いことからNb₂O₅が非常に多いことが分かる。また急冷粉末では粒度によるスペクトルの差はほとんど認められない。

なお、供試合金に含まれる易酸化性元素であるAl、Siの酸化物ないしは水酸化物は検出されなかった。

以上のXPS分析から、徐冷粉末では急冷粉末に較べて、Ni(OH)₂、Cr₂O₃、Nb₂O₅が多いこと、ならびに急冷粉末については粒度による表面生成物の差は顕著ではないことが明らかになった。

また酸化物、水酸化物が粉末表面の単位面積あたりに存在する量が75~250 μ mについては粒度に関わらず同等と見なせること、22 μ m以上のふるい分けられた粉末の酸素量は粒度区分の平均値にほぼ反比例することから、粒子表面には粒子径によらずほぼ同じ厚みの酸化物、水酸化物層が存在すると推定される。

なお、金属のピークと酸化物のピークの両方が現れる急冷粉末の酸化物の厚さは約2 nm以下と考えられる。

3・3 粉末成形体の特性

前述の粉末表面分析の結果により、急冷粉末と徐冷粉末では表面の酸化物ならびに水酸化物の生成量が異なることが明らかとなった。これらの差異が粉末成形体の特性に与える影響を明らかにするため、機械的特性について調査するとともに、粉末の表面汚染による影響を反映しやすい特性の一つとして溶接金属中の気孔について検討した。

(1) 機械的特性

急冷粉末と徐冷粉末の熱間押し出し材について機械的特性を評価した結果をTable 2 に示す。この結果から徐冷粉末の成形体は急冷材に比較して、シャルピー衝撃エネルギーは多少低い引張強度、延性値はほぼ同一と見なすことができる。

(2) TIG試験

アトマイズ直後におけるタンク底部に堆積した粉末の温度と2・1節に記したTIG試験による溶接金属中の気孔量との関係をFig. 7 に示す。堆積部の粉末温度が300~400 $^{\circ}$ Cより高い場合に溶接金属中に多量の気孔が発生することが分かった。

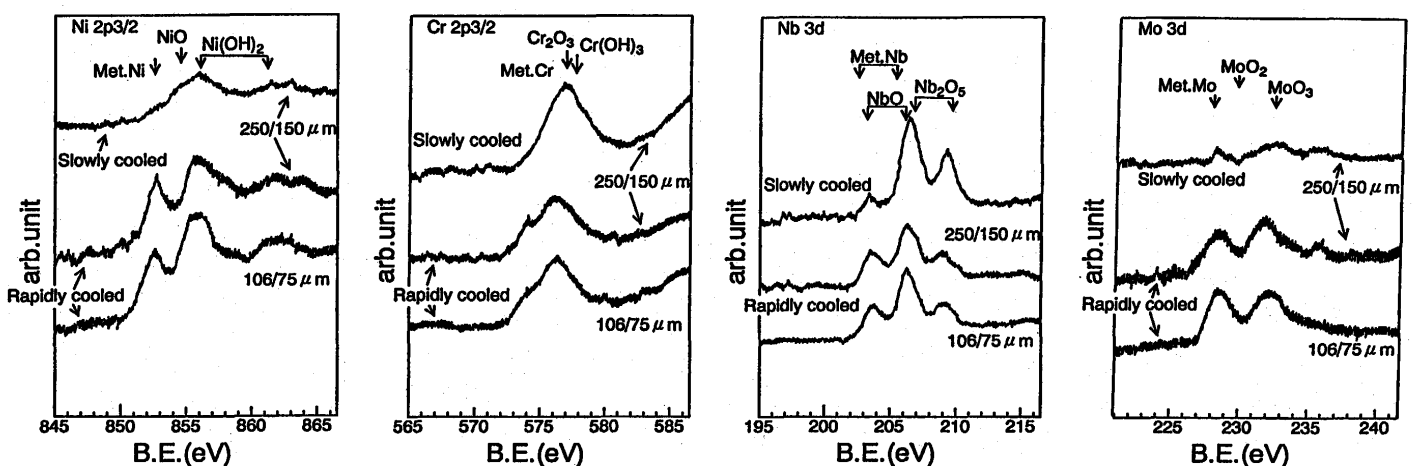


Fig. 6. The XPS spectra for the N₂ atomized powder.

Table 2. Mechanical properties of the consolidated powder materials (hot-extrude and 1200°C WQ).

Specimen	TS	YS	EI	RA	νE_0
powder cooling	N/mm ²	N/mm ²	%	%	J
N ₂ A/T R	886	440	58.8	66.0	89
N ₂ A/T S	879	411	57.7	64.0	80
Wrought	765	363	71.0	73.0	101

A/T:Atomized R:rapidly cooled S:Slowly cooled

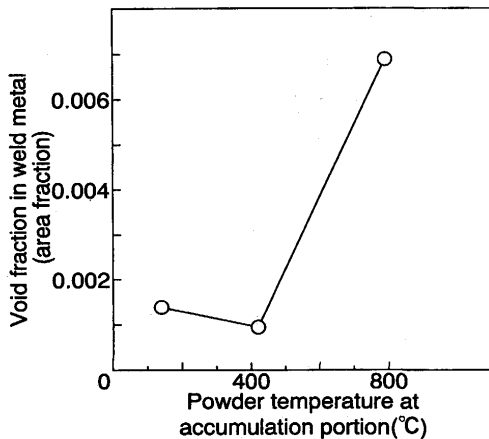


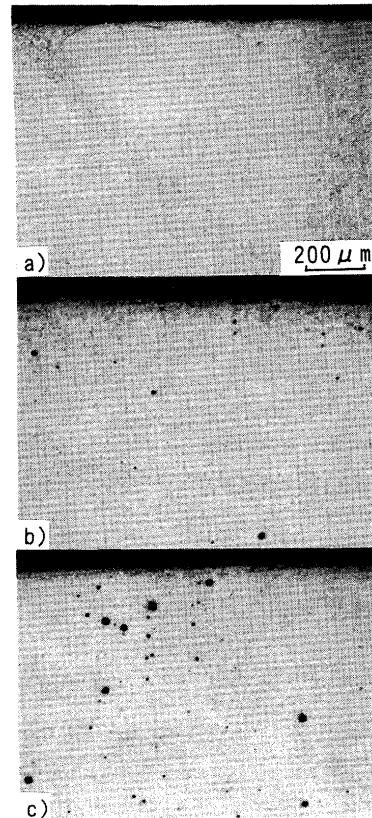
Fig. 7. TIG test results for the N₂ atomized powder with various storage bin temperatures.

また、脱気方法が異なる試料のTIG試験結果をFig. 8に示す。Fig. 8でa)は急冷粉末をカプセル充填し温間脱気した場合、b)は急冷粉末をカプセル充填し温間脱気しない場合そしてc)は徐冷粉末をカプセル充填し温間脱気した場合である。急冷粉末を温間脱気した場合は、溶接金属に気孔は認められなかったが、温間脱気を行わない急冷粉末および徐冷粉末の場合は脱気を施しても、約10~50 μ mの気孔が認められた。b)の場合は粉末表面の水分が、c)の場合は粉末表面の酸化物、水酸化物が気孔発生の原因と考えられる。

これらのことから、機械的特性の良好な粉末成形体の製造には生成粉末を急冷して酸化物の生成を抑制するとともに、吸着水分の温間脱気による脱着ないしは水分吸着の防止が必要であることが分かった。

4. 考察

粉末表面の生成物と溶接金属中の気孔との関連性を確認するため、3・3節に結果を示した表面分析にて粉末表面に存在すると同定された酸化物ならびに合金成分から推定して生成する可能性のある酸化物を、溶製法で作成したAlloy625の棒材の端面に溶射し、その端面と他の同一径のAlloy625棒材の端面とをHIP接合した。この接合面を含む棒材の断面にTIG試験を施して気孔を観察した結果をTable 3に示す。Table 3に示すように、Cr, Nb, Mn, Feの酸化物では多数の気孔の発生が認められた。



a) Rapidly cooled & 400°C evacuated
b) Rapidly cooled & RT evacuated
c) Slowly cooled & 400°C evacuated

Fig. 8. TIG test results for different degassing processed powder.

Table 3. TIG test results for spray coated oxides onto Alloy625 bars.

Oxides	Blow-holes
Cr ₂ O ₃	Observed
MnO	Observed
Fe ₂ O ₃	Observed
Nb ₂ O ₅	Observed
Al ₂ O ₃	Not observed
SiO ₂	Not observed

これはアークによって酸化物が分解して発生した酸素、CO、CO₂ガスが気孔として残留したものと思われる。3・3節に示した表面分析の結果と較べると、徐冷粉末の表面で検出されたCr₂O₃ならびにNb₂O₅は溶接金属中の気孔発生と強い因果関係を有していると考えられる。

5. 結言

補助噴射ガスを調整することによって堆積粉末温度を調整する不活性ガスアトマイズ法によってAlloy625粉末を生成し、表面生成物ならびに成形材特性と粉末製造条件との関係を検討した。得られた主な結果はつぎのとおりであ

る。

(1) 粉末水分は加熱温度が約500°Cまで脱着が認められ、急冷粉末と徐冷粉末とで差異は認められなかった。また微粒ほど水分分析値が増大したため、水分は表面吸着していると見なせる。

(2) 徐冷粉末の表面には急冷粉末に比較して多量の Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が認められた。また急冷粉末については、これらの酸化物、水酸化物と各金属元素の比率は粒度による差異は認められなかった。

(3) 急冷粉末をカプセル充填・温間脱気したHIP成形体には溶接金属中に気孔は認められなかったが、常温脱気を施した急冷粉末あるいは温間脱気を施しても徐冷粉末の成形

体では溶接金属中に気孔が発生した。

(4) 溶製法で作成したAlloy625中の Cr_2O_3 , Nb_2O_5 溶射層からはビードオン溶接によって気孔が発生し、Alloy625粉末表面の酸化物が溶接金属中の気孔の原因であることが確認された。

文 献

- 1) I.Olefjord and L.Nyborg: Powder Metallurgy, 28 (1985)4, 237.
- 2) T.Fukuda, Y.Ohashi, M.Nakanishi, M.Nishiguchi, M.Ueda, S. Azuma and J.Kikuchi: Superalloys 718, 625 and Various Derivatives ed. by E.A.Loria, TMS, Ohio, (1991), 793.
- 3) P.Flecher and R.Ruthhardt: Int.J.Powder Metall. & Powder Technol., 19 (1983)4, 259.
- 4) S.Jonsson: Powder Metallurgy Int., 18 (1986)3, 190.