

高Ni合金粉末・粉末成形体における 不活性ガス成分の挙動

福田 匡*・大橋 善久*・神代 光一*²

Behavior of Inert Gas Contamination in High Ni Alloy Powder and Consolidated Powder Material

Tadashi FUKUDA, Yoshihisa OHASHI and Koichi KOSHIRO

Synopsis : Behavior of inert gas entrapment into powder in the gas atomization process and its effects on the mechanical properties after consolidation have been investigated using Alloy 625 (high Ni alloy). By using supplemental gas jet impinging onto the accumulated powder in the tank bottom, the atomized powder can be rapidly cooled without any contamination. When the inert gas with no solubility in the material e.g., Ar, is used for the atomization, the powder inevitably contains Ar gas. The Ar content entrapped in the powder is largely influenced by the atomization condition, e.g., it is increased significantly by increasing the gas/metal ratio. In addition, the Ar gas content decreases with decreasing the particle size. The Ar gas concentration was about 0.5 mass-ppm in case of fine powder less than 22 microns. The Ar gas content increases with increasing the fraction of porosity in the cross section, resulting in the cavity after hot extrusion. Although certain cavities are detected in the consolidated materials, almost the same tensile and impact properties as wrought materials were obtained.

Key words : powder metallurgy ; superalloy ; atomization ; surface analysis ; powder compact ; rapid cooling ; porosity.

1. 緒言

各種の合金元素を多量に含む高合金鋼や高速度鋼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製造にガスアトマイズ法が適用される場合が多いが、生成粉末に不活性ガス成分が含まれることによって、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。しかしながらその要因は明らかにされていない。

粉末に含まれるガス成分についてRabinら¹⁾は遠心アトマイズ法で生成した18-8ステンレス鋼粉末について粒子内ポロシティとHe含有量に相関を認めている。また滝川ら²⁾は航空機用のNi基超合金材料について微粉末を使用することにより実質的に含有ガスの影響がないように出来ることを報告しているが、いずれも粉末に含まれる不活性ガス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ほとんど言及されていない。

著者らは原油輸送等の用途向けに、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している³⁾。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おり、粉末中のガス成分含有量と粉末製造条件との関係および粉末成形体に与える影響を明らかにすることが必要となっている。

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て、粉末に含まれるガスについて検討を加え、微粒子ほどAr含有量が少ないことならびに溶湯/ガス比の大きいアトマイズでは同一粒度でも含有Ar量が少ない粉末を生成することを見いだすとともに、粉末成形体の組織と機械的特性について調べた。

2. 実験方法

ガスアトマイズ法によって高Ni合金粉末を生成し、その化学成分、粉末断面の空孔量を調べるとともに、同粉末をカプセル充填し、HIP(熱間静水圧成形)あるいは熱間押出し法によって丸棒材を作成して組織と機械的特性を調べた。

2・1 粉末の生成方法

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

平成7年12月25日受付 平成8年3月4日受理 (Received on Dec. 25, 1995; 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)新材料事業部 (Advanced Material Division, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

成を示す。真空脱気の後、Arガスでパージすることにより、装置内の酸素濃度を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Arガスを噴射して粉碎、冷却し粉末を生成した。生成粉末が堆積するタンク底部にアトマイズと同時にArガスを噴射して堆積粉末を常温近くまで急冷した。

生成粉末はタンクの底部に仕切り弁を介して取り付けられた粉末タンク内に堆積させるとともに一部はサイクロンで捕集して回収した。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。また、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

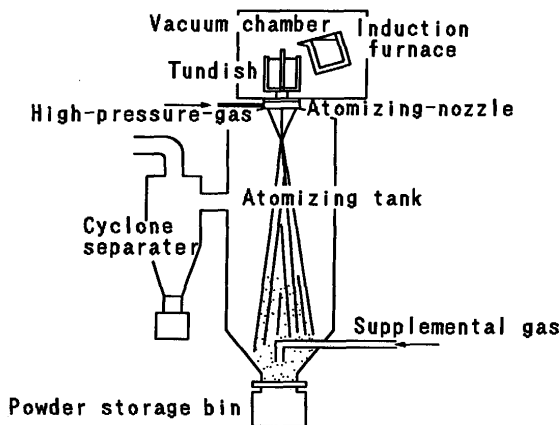


Fig. 1. Schematic of gas atomization equipment.

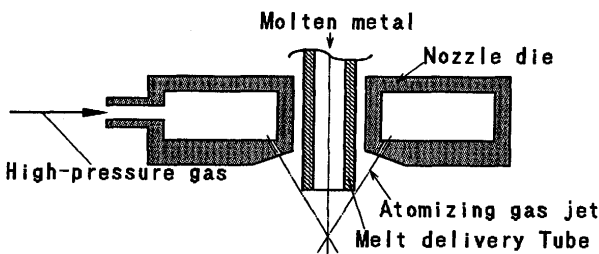


Fig. 2. Schematic of the gas atomization nozzle used in this study.

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、特性評価に供した。

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)であり代表的な粉末の成分分析値をTable 1に示す。

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12~43kg/minであった。また生成粉末のメジアン径は60~125μmであった。

分析用試料は不活性ガスで置換したグローブボックス内に保管して分取した。また一部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。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。

2・3 粒子内部空孔の計量

ふるい分けた粉末を樹脂に埋め込み、粉末断面の径がふるいの目開きのほぼ平均値になるまで研磨した例をFig. 3に

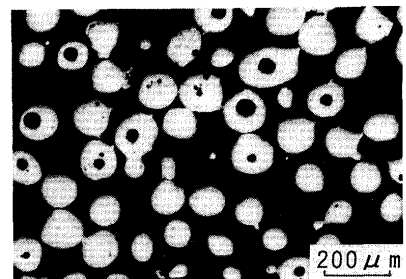


Fig. 3. Polished cross-section of Ar atomized A625 powder.

Table 1. Chemical composition of the powder.

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Nb	Fe	Al	Ti	Ni	O	N
Product	0.004	0.48	0.48	0.002	0.002	21.1	8.90	3.56	3.95	0.06	0.005	59.3	0.007	0.002
						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; Unified Numbering System (ASTM) N06625; a code name for Ni-Cr-Mo-Nb alloy

示す。粒子断面の空孔面積が当該粒子の断面積に占める割合を、各粒度ごとに約2000個の粒子について画像処理を用いて計量し平均値を求めた。

2・4 粉末成形体の特性試験

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1150°Cに加熱し、熱間押し出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。なお組織観察は1200°C-200MPa-1hのHIP処理を施した成形体についても行なった。

3. 実験結果および考察

3・1 アトマイズ粉末の性状

粉末のAr含有量と粒度の関係はFig. 4に示すとおりAr量は粗粒ほど多く、同一粒度においても試作チャージによって異なる値を示すこと、また30~40 μm より微粒側では粉末Ar量は約0.5ppm(0.00005mass%)の一定値を有することが分かった。

つぎに粒子断面のポア面積率と粉末Ar量との関係をFig. 5に示す。粉末Ar量は試作チャージに依らず粒子内ポアの面積率との相関性が高く、ポロシティーの高い粗粉末ほど多量のArが含有される。また光顕ではほとんどポアが認められない微粒でも約0.5ppm(0.00005mass%)のArを含有している。これらの結果から粉末のArの大部分は粒子内部のポアに、一部が組織にトラップされていると考えられる。また微粒のほうがAr量は少ないので粉末表面に

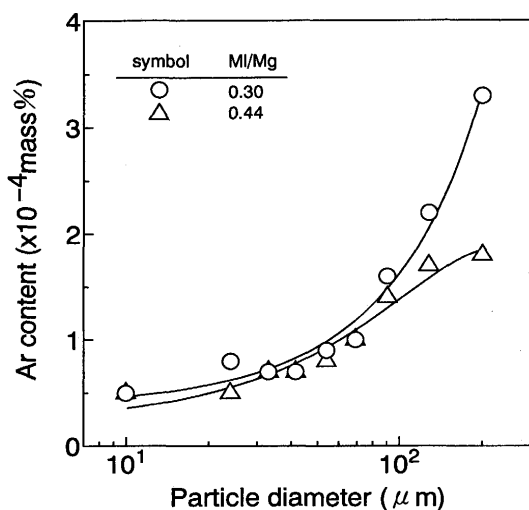


Fig. 4. Ar content versus particle size.
MI; mass flow rate of molten metal (kg/min)
Mg; mass flow rate of atomizing gas (kg/min)

吸着されているArは相対的に少ないと見なせる。

3・2 粉末成形体の性状

粉末に含有されるArが成形体特性に与える影響を検討するため、HIP成形材ならびに粉末押し出し材の断面組織を観察した例をFig. 6に示す。HIP成形材にはキャビティーは認められないが、押し出し材では長さ100 μm 程度のキャビティーが認められた。また熱処理材では固化成形方法によらず1200°C以上の熱処理材についてキャビティーが認められた。

このように成形方法によってキャビティーの現れかたに差が生じる理由は次のように考えられる。押し出し材においては、粉末の充填層が押し出し機のコンテナ内で圧縮変形(据込み)されて粉末が相互に圧着した後、ダイス部で縮径されて押し出し方向にArガスの気孔が延ばされて材料内部に残

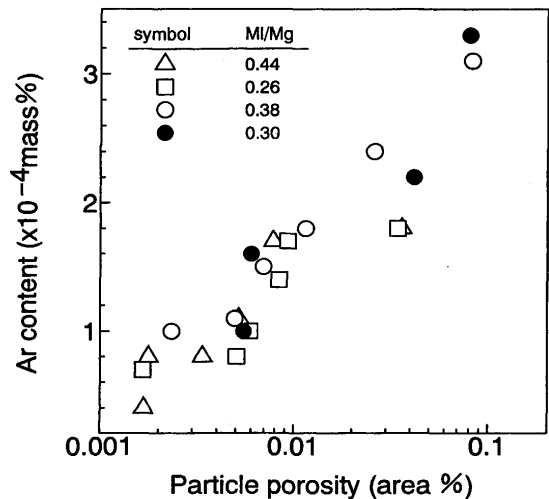


Fig. 5. Ar content versus powder porosity measured in cross section.

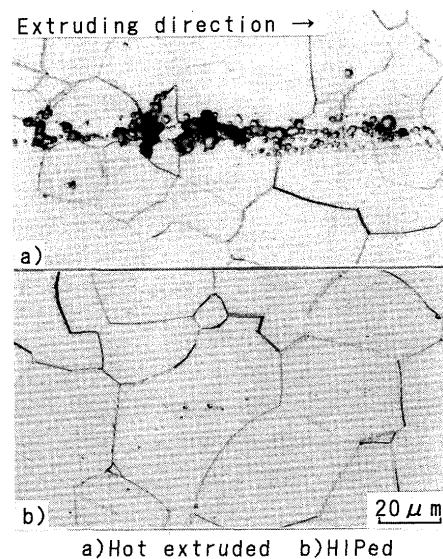


Fig. 6. Microstructure of hot extruded and HIPped material (in longitudinal section).

留する。ダイスを通過した直後に高温で変形抵抗が低い状態のまま応力が解放されるため、押出し材内部のガスが膨張して光顕観察される寸法のキャビティーとなる。いっぽうHIPでは高温で長時間(約1h)にわたる低歪み速度での変形により、クリープ現象や粒界拡散現象によって粉末内部のArガスは分散して収縮した状態となり、高压に保持されたまま冷却されるのでArガスは成形体内部に残留するものの膨張することなく微細に分散した状態であるため光学顕微鏡では観察できない。

また熱処理材では固化成形方法によらずキャビティーが認められるのは材料内部に残留したArガスが高温下で変形抵抗が低減した材料内部で膨張するためである。これは粉末の固化成形材に対するTIP(Thermal Induced Porosity)試験⁹⁾において内部にガスが残留する材料では成形材密度が低下することと対応している。

いっぽう機械的特性はTable 2に示すとおり溶製材とほぼ同等の値を示し、成形体に内包されるキャビティーの影響は少ないことが分かった。なお結晶粒径も溶製材と粉末材で差はなく両者とも20~30 μm であった。

このようにArガスアトマイズ粉末の押し出し成形材の内部にキャビティーが認められるにもかかわらず、機械的特性に溶製材との差が少ないことは、延性破壊する場合には欠陥の存在は断面積の減少程度を考慮すればよい¹⁰⁾とする従来の研究結果と同様の傾向を示していると考えられる。すなわち軟鋼溶接継手のブローホールについては欠陥率が10%以下では強度の低下がほとんどない¹¹⁾ことが示されており、Fig. 6に示すようにキャビティーは円孔の集合であり先端部は必ずしも鋭くないこと、またキャビティーの占める面積は少量であること、さらに試験片の破面観察から延性破壊と判断されることからTable 2に示す結果が得られたものと考えられる。

またHIP材の延性は押し出し材ならびに溶製材に比べて低く、粉末表面の酸化物等により粒子間の接合が不十分であるため¹²⁾と考えられる。

3.3 Ar含有量の低減方法

一般に高耐食・高強度を要求される金属材料では組織にキャビティーを含むことは好ましくない。窒素ガスアトマイズ粉末の押し出し成形体ではキャビティーが認められず機械的特性は溶製材とほぼ同等である¹³⁾が、多少の窒化物を含有

有しており応力腐食割れ等の腐食欠陥や長期的な信頼性を勘案すれば析出物を極力低減することが望ましい。そこで粉末Ar量低減の可能性を明らかにするため、粉末に含有されるAr量と粉末生成条件との関係を検討した。

ガスアトマイズ法においては溶湯流から粉末が生成する過程において噴射ガスの作用によって溶湯流が複雑に変形する¹⁴⁾ことが示されており、溶湯が周囲のArガスをトラップして粉末になると考えられている¹⁵⁾。したがって粉末のAr量は溶湯の粘度、表面張力に影響を与える出湯温度、ならびに分裂形態に影響を与える噴射ガス流量ならびに流速によって大きく変化すると考えられる。ここでは溶湯を出湯可能な最低温度とし、噴射ガス圧力を一定としてガス噴射孔の内径が異なるアトマイズノズルを用いることでガス流量を変えて粉末を作成して粉末Ar量との関係を検討した。

Fig. 7に粉末Ar量と溶湯/噴射ガスとの質量流量比との関係を示す。この実験結果から噴射ガス流量が少ないほど同一粒子径での粉末Ar量は低減すること、溶湯とガスの質量流量比が約0.8より大きい場合には粉末Ar量の低減が飽和する傾向を示すことが分かる。

粉末成形体においてキャビティーが認められないのは粉末Ar量が約1.0ppm(0.0001mass%)より少ない場合であることから、使用できるArガスアトマイズ粉末は微粒に限定されることが分かる。

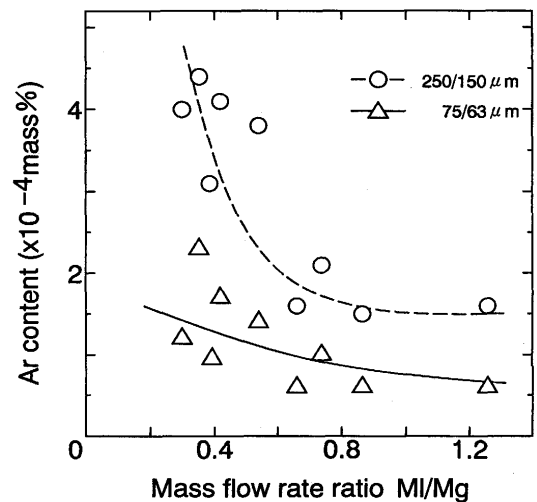


Fig. 7. Ar content versus metal/gas flow rate ratio.

Table 2. Mechanical properties of powder consolidates (1200°C WQ).

Specimen	TS	YS	EI	RA	νE_0
	N/mm ²	N/mm ²	%	%	J
Hot extruded	819	393	66.0	71.6	102
HIPped	798	383	58.0	69.0	82
Wrought	765	363	71.0	73.0	101

Table 3. Effect of molten metal temperature on Ar content of atomized powder.

Molten metal temp. (°C)	Ar content of powder	MI/Mg
	150/250 μm (mass %)	
1420	1.8×10^{-4}	0.45
1510	3.1×10^{-4}	0.39
1660	4.1×10^{-4}	0.42

また粗粒子ほどAr含有量が多くなるのは、溶湯流が分裂して球形粒子となる過程において変形の箇所、変形量ともに大きいことに加えて固化に長時間を要するためと考えられる。この理由は、Fig. 7に示した実験結果からガス流量が増してMl/Mgの値が小さいほど粉末のAr含有量が増しており、噴射ガスの作用による溶湯の変形箇所、変形量が増したためと考えられること、Table 3に示した結果から溶湯温度が高いほど固化するまでの時間が増して粉末のAr含有量が増したと考えられることである。粗粒子では固化するまでの時間が長いことにより複雑に変形して周囲ガスを巻き込む箇所が増すこと、ならびに粒子を変形させようとするガスの動圧と球形化させようとする表面張力との比である式(1)に示すWe数が粗粒子ほど大きいことから理解されたとおり、粗粒は変形しやすいために周囲ガスを巻き込むことも併せて作用していると考えられる。

$$We = (\rho_g \cdot dp \cdot V_g^2) / \sigma_1 \dots\dots\dots (1)$$

dp	: 粒子径	(m)
V _g	: 噴射ガスの流速	(m/s)
ρ _g	: 噴射ガスの密度	(kg/m ³)
σ ₁	: 溶湯の表面張力	(N/m)

4. 結言

タンク底部にガスを補助噴射することによって生成粉末を急冷するArガスアトマイズ法によってAlloy625粉末を生

成し、粉末ならびに粉末成形体の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) Arガスアトマイズ法で生成した粉末に含まれるAr量は微粒子ほど減少したが³、22μm以下の微粉の場合も約0.5 ppm(0.00005mass%)のArを含有した。

(2) 粉末断面のポロシティー量と粉末Ar量には明確な相関が認められた。

(3) アトマイズガスと溶湯の質量流量比Ml/Mgが小さいほど粉末Ar量は減少するが³、Ml/Mg>0.8ではAr量低減が飽和した。

(4) 熱間押出し法による粉末成形体にはキャビティーが認められたが³、引張特性は溶製材とほぼ同等であった。

文 献

- 1) B.H.Rabin, G.R.Smolik and G.E.Korth: Mater. Sci. Eng., A124 (1990), 1.
- 2) 滝川 博, 古田誠矢, 大江清美, 河合伸泰, 緒方和郎: 粉体および粉末冶金, 33 (1986), 246.
- 3) 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, Pittsburgh, (1991), 793.
- 4) L.J.Barnard: Metals Handbook 9th ed., Vol.7, ed. by E.Klar et al., ASM, Ohio, (1984), 181.
- 5) 太田省三郎, 妹島五彦: 現代溶接技術大系(第4巻), 産報出版, 東京, (1980), 140.
- 6) 大橋善久, 中西睦夫: 住友金属, 4 (1989), 503.
- 7) 福田 匡, 大橋善久, 薄木智亮, 小川和博, 神代光一: 鉄と鋼, 82 (1996), 605.
- 8) E.Klar and J.W.Fesko: Metals Handbook 9th ed., Vol.7, ed. by E.Klar et al., ASM, Ohio, (1984), 28.