

PC パーマロイの熱間延性に及ぼす微量成分の影響

井上 正*・藤田 耕一郎*・山内 克久*・細谷 佳弘*

Effects of Segregation Elements and Precipitation Elements on Hot-ductility of PC Permalloy

Tadashi INOUE, Koichiro FUJITA, Katsuhisa YAMAUCHI and Yoshihiro HOSOYA

Synopsis : The effects of segregation elements and precipitation elements on the hot-ductility of laboratory melted PC Permalloy were investigated by high temperature tensile test. A mechanism of deterioration of the hot-ductility of PC Permalloy has been also discussed.

Decrease in S didn't improve the hot-ductility markedly. Addition of 0.002~0.004% B with 2~3 ppm S was effective on improving the hot-ductility while 0.004% B added alloy with 16~18 ppm S showed a ductility trough. Ca added alloy with 18 ppm S showed good hot-ductility and the addition of Mg also improved the hot-ductility.

It was suggested by Auger Electron Spectroscopy that hot-ductility was greatly affected by S segregation at grain boundary. The mechanism of improvement in the hot-ductility of PC Permalloy by the addition of B was thought to be attributed to the effect of site-competition segregation effect of B and S at grain boundary. Improvement of hot-ductility by the addition of Ca and Mg were thought to be related with the formation of sulfides which were stable below solidus temperature of PC Permalloy.

Key words: PC permalloy; hot-ductility; ductility trough; segregation; grain boundary; B; S; Ca; Mg; Auger electron spectroscopy; sulfide.

1. 緒言

80% Niを含有するPCパーマロイは、極めて高い透磁率を有しており、生体磁気計測を目的とした磁気シールドルーム用途に用いられている¹⁾。しかし、この合金の熱間延性は著しく劣り、熱間加工時に割れが発生しやすいという問題を有している。実製造面では、この合金を分塊圧延あるいは熱間圧延する場合、スラブや熱延コイルのコーナー部に割れが発生し、製造時の歩留まりが著しく低下する場合がある。Fe-Ni合金の熱間延性については、これまでNiが30~40%の組成範囲において添加元素の影響を中心に調べられているが^{2,3)}、PCパーマロイの熱間延性について詳細に検討したものは少ない。

本報告では、PCパーマロイの熱間延性について、変形条件の影響を明らかにするとともに、S, B, CaおよびMgといった微量成分の影響を調べ、本合金の熱間延性の支配機構を検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は、50kgの真空溶解材であり、Table 1に化学成分を示す。本実験でベースにした供試材はNo. 1である。これに対して、S, B, Ca, Mgの量を変化させた。Sは3 ppm, Bは14~44 ppm, Caは46 ppm, Mgは85~118 ppmとそれぞれ変化させた。

2.2 高温引張試験

熱間延性は、高温引張試験により調査した。平行部直径8 mm, 長さ15 mmの丸棒試験片を用い、50 kg インゴットの等軸晶部分から直接加工し、実験に供した。高温引張試験は、高周波誘導方式の熱間加工再現試験機を用い、真空中で実施した。

実験に用いた熱履歴をFig. 1に示す。実験の主体は、1250°Cで5 minの均熱後、試験温度まで急冷し、1 minの保

Table 1. Chemical composition of alloys. (mass%)

No.	Ni	Mo	Cu	Mn	S	B	Ca	Mg	Remarks
1	80.4	5.1	1.9	0.54	0.0016	-	-	-	Base
2	79.7	4.5	2.2	0.54	0.0003	-	-	-	S varied
3	79.6	4.5	2.2	0.54	0.0002	0.0014	-	-	B added
4	79.6	4.5	2.2	0.54	0.0003	0.0042	-	-	
5	80.1	4.5	2.1	0.51	0.0017	0.0044	-	-	Ca added
6	79.7	4.5	2.2	0.54	0.0018	-	0.0046	-	
7	80.1	4.5	2.2	0.56	0.0023	-	-	0.0085	Mg added
8	79.9	4.5	2.2	0.55	0.0012	-	-	0.0118	

(Others ; P ; 0.001%, Al ; 0.01%)

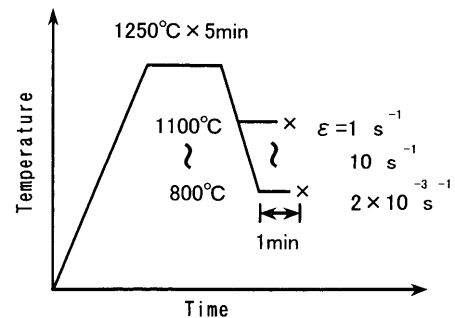


Fig. 1. Schematic view of tensile test and heat cycle.

持時間をとった後引張試験を行った。加熱および冷却速度は10°C/s、試験温度は800~1100°Cの範囲で、また平均歪速度は、 2×10^{-3} , 1 , 10 s^{-1} で行った。熱間延性の評価には、引張破断後の破断面の絞り値（断面減少率）を用いた。破断面の断面検鏡およびSEMによる破面観察も行った。

3. 実験結果

3.1 熱間延性に及ぼす変形条件の影響

Fig. 2に16 ppm S材(No. 1)についてひずみ速度を変化させた時の試験温度にともなう絞り値の変化を示す。高ひずみ速度域の 1 s^{-1} および 10 s^{-1} 、低ひずみ速度の $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ のいずれの場合でも、800~1000°C付近で著しく延性が低下する。

Fig. 3に試験温度900°C、ひずみ速度 $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ および 1 s^{-1} での破断形態を示す。ひずみ速度が $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ および 1 s^{-1} のいずれの場合もオーステナイト粒界破壊であるが、両者で異なるのは、高ひずみ速度(1 s^{-1})では浅い $10 \mu\text{m}$ 以

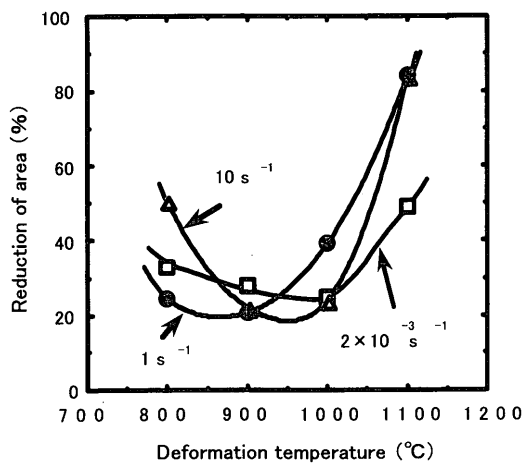


Fig. 2. Effect of strain rate on hot-ductility of 16 ppm S (No. 1) alloy.

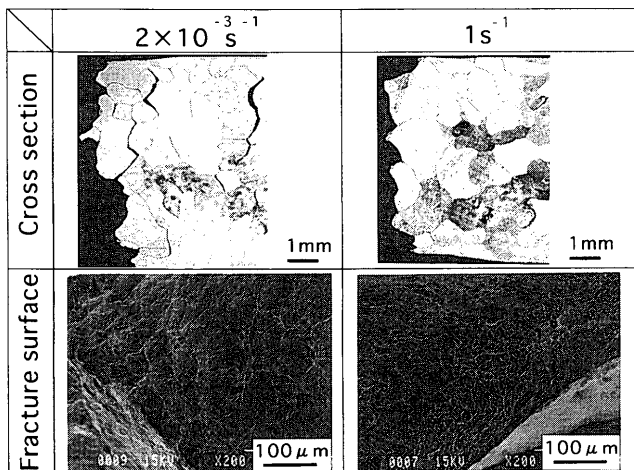


Fig. 3. Effect of strain rate on the fracture appearance, 16 ppm S (No. 1) alloy, deformation temp. 900°C.

下のディンプルをともなう粒界延性破壊であるが、低ひずみ($2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)では、粒界すべりを主体とした破面であり、かつ破断面でもオーステナイト粒界に沿ったクラックが高ひずみ速度の場合に比べてより多く観察される点である。

以上より、本合金の熱間延性は、高ひずみ速度下でも粒界延性破壊が主体であり、低ひずみ速度になると粒界すべりが起こりやすくなり、より粒界破壊しやすくなる。このような著しい粒界脆化の要因としては、粒内/粒界強度比が高いことや粒界でのS偏析による脆化が考えられる。

3.2 熱間延性に及ぼすSの影響

Fig. 4にひずみ速度 1 s^{-1} における熱間延性に及ぼすSの影響を示す。S量が16 ppmでは800~1000°C付近で著しく延性が低下している。これに対して、S量を3 ppmまで低減した場合には、16 ppm S材に比べて延性は改善されるものの、900°Cでの絞り値は約40%と低い値を示している。Fig. 5に3 ppm S材における試験温度900°C、ひずみ速度 1 s^{-1} での破面観察結果を示す。破面は粒界延性破壊である。粒界延性破面にみられるディンプルの中の析出物分析を行ったが、MnSといった硫化物は検出されなかった。

このように、本合金では粒界破壊傾向が著しく、極低S

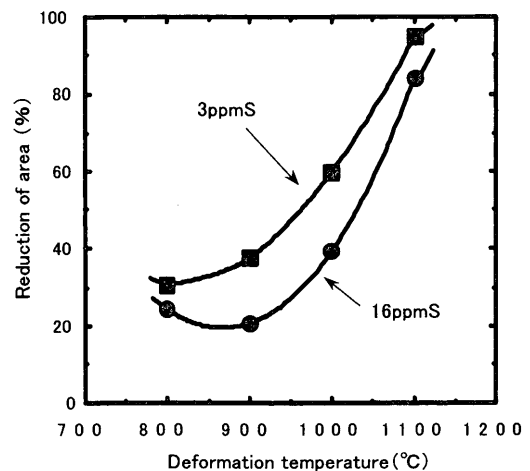


Fig. 4. Effect of S content on hot-ductility, strain rate 1 s^{-1} .

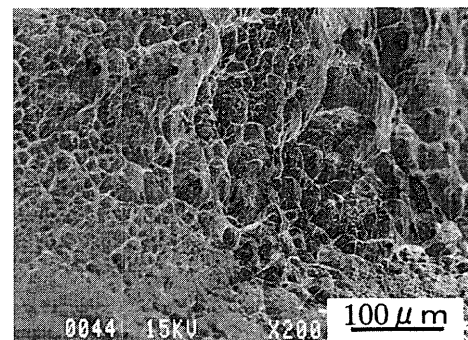


Fig. 5. Fracture appearance of 3 ppm S (No. 2) alloy, deformation temp. 900°C, strain rate 1 s^{-1} .

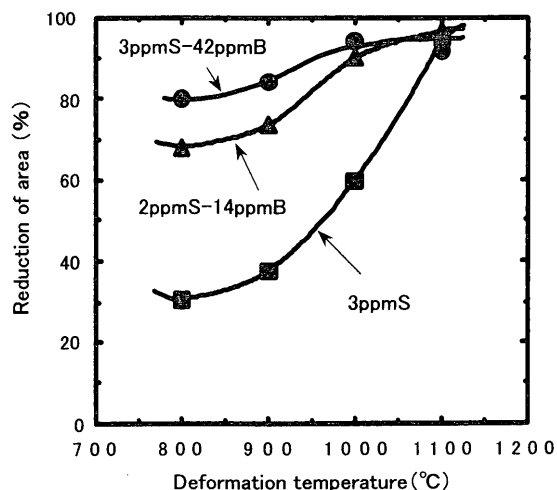


Fig. 6. Effect of B content on hot-ductility, 2~3 ppm S, strain rate 1 s^{-1} .

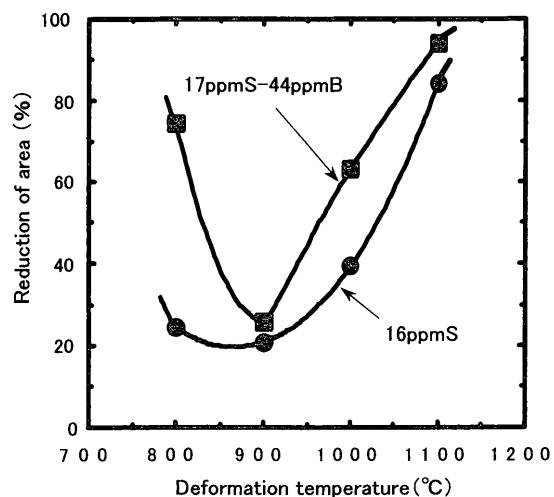


Fig. 7. Effect of B content on hot-ductility, 16~17 ppm S, strain rate 1 s^{-1} .

化しても抜本的な熱間延性の改善を図ることはできないことがわかった。

3.3 熱間延性に及ぼすBの影響

Fig. 6およびFig. 7に合金中のS量を変えた場合のひずみ速度 1 s^{-1} における熱間延性に及ぼすB量の影響を示す。S量が2~3 ppmと極低Sレベルの場合、B添加により熱間延性は著しく改善され、800~1000°C付近での絞り値は70%以上の高延性を示す。一方、S量が16~17 ppmの場合では44 ppm B材でも900°Cでの延性低下は改善されず、Sの粒界脆化作用が強く顕われていることがわかった。Fig. 8に3ppmS-42ppmB材における試験温度900°C、ひずみ速度 1 s^{-1} での破断形態を示す。3ppmS-42ppmB材の破壊はディンプルをともなう延性破壊であり、破断面の観察からも粒内変形が主体である。

極低SにおいてB添加により熱間延性が改善する要因として、BによるSの粒界偏析の抑制が作用しているものと

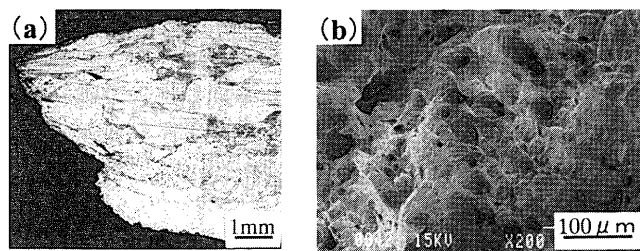


Fig. 8. Fracture appearance of 3ppmS-42ppmB (No. 4) alloy, deformation temp. 900°C , strain rate 1 s^{-1} . (a) Cross section, (b) fracture surface.

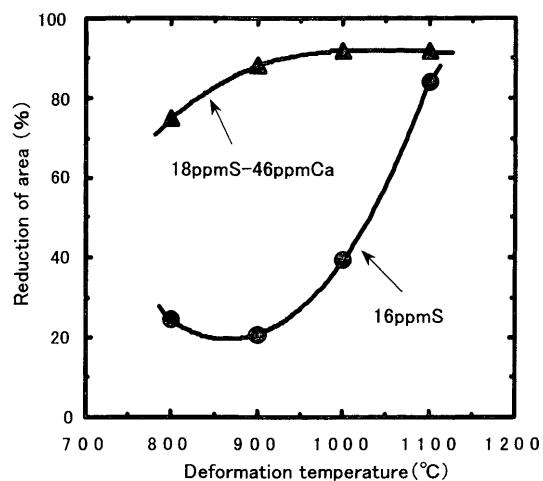


Fig. 9. Effect of Ca on hot-ductility, strain rate 1 s^{-1} .

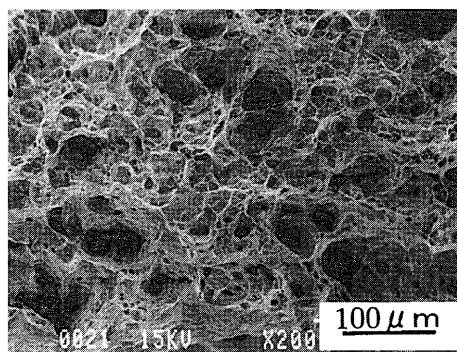


Fig. 10. Fracture appearance of 18ppmS-46ppmCa (No. 6) alloy, deformation temp. 900°C , strain rate 1 s^{-1} .

考えられる。

3.4 熱間延性に及ぼすCa, Mgの影響

Fig. 9にひずみ速度 1 s^{-1} における熱間延性に及ぼすMg添加の影響を示す。18ppmS-46ppmCa材の熱間延性は著しく改善される。Fig.10に18ppmS-46ppmCa材における試験温度900°C、ひずみ速度 1 s^{-1} での破面観察結果を示す。大部分がディンプルをともなう延性破壊となっている。S量が18 ppmと高い場合であっても、Ca添加により本合金の熱間延性が著しく改善されることがわかった。

Fig.11にひずみ速度 1 s^{-1} における熱間延性に及ぼすMg

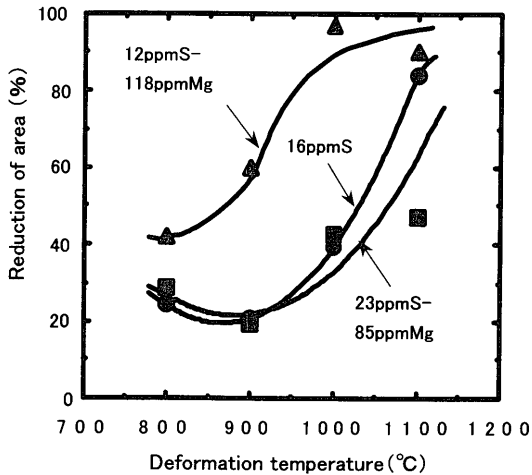


Fig. 11. Effect of Mg content on hot-ductility, strain rate 1 s^{-1} .

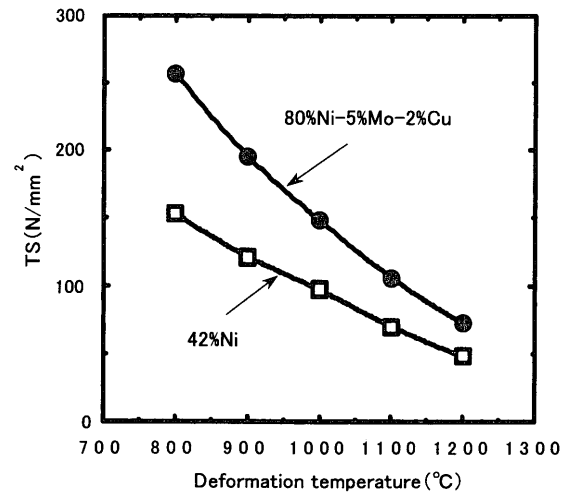


Fig. 13. Change of tensile strength with deformation temperature, strain rate 1 s^{-1} .

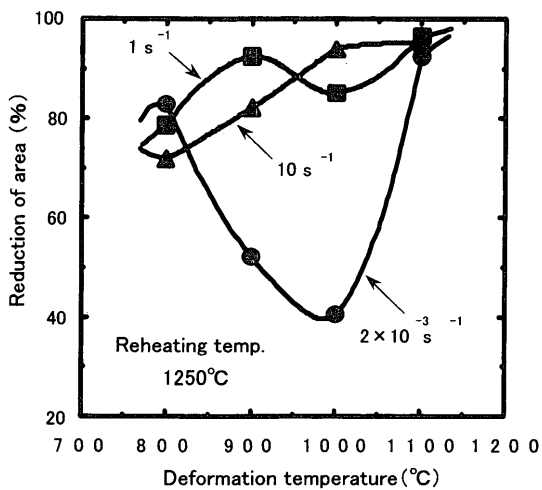


Fig. 12. Effect of strain rate on hot-ductility of 16 ppm S, 42% Ni-Fe².

添加の影響を示す。Mg添加量が118 ppmになると800~1000°Cでの熱間延性は改善される。しかし、その改善効果はCa添加ほど大きくないことがわかった。

4. 考察

PCパーマロイでは、熱間延性に対してSが強く影響を及ぼし、高ひずみ速度における高温変形においても粒界脆化により粒界破壊をもたらす、熱間延性を低下させることが明らかになった。また、B, Ca, Mg添加により熱間延性が改善されることもわかった。以下、本合金の熱間延性に対して、粒界破壊の面で重要な因子である粒内/粒界強度比、Sの粒界偏析、Bの粒界への競合偏析およびCa, Mgによる硫化物形成の観点より検討を行う。

4.1 熱間延性に及ぼす高温強度の影響

Fig.12にSを16 ppm含有した42%Ni-Fe合金の熱間延性に及ぼすひずみ速度の影響を示す²⁾。42% Ni合金の場合、

低ひずみ速度($2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)の場合、800~1000°C付近で延性低下を示すが、高ひずみ速度になると延性は改善される。PCパーマロイでは高ひずみ速度でも延性低下が改善されないため、Fe-Ni合金の中でも熱間延性が著しく劣る合金であることが理解される。

そこで、PCパーマロイと42% Ni合金の高温強度を比較してみた。結果をFig.13に示す。PCパーマロイの引張り強さは42% Ni合金に比べて1000°C以下では1.5倍以上と高い値を示し、かつ温度の低下とともに強度の上昇の割合は大きい。このようなマトリックス強度の上昇が粒内/粒界強度比を高め、粒界脆化をもたらしていることが考えられる。

4.2 熱間延性に及ぼす微量成分の影響

4.2.1 S, Bの影響

Sによる熱間延性の低下の原因を調べるため、オージェ分光分析法による高温引張り破面における元素濃化を調べた。粒界破面においてオージェ分光分析を行った結果をFig.14に示す。破面の表層においてSの濃化が認められた。これより、Sは3 ppmの極低レベルでもオーステナイト粒界に偏析し、粒界脆化の要因になっていることがわかった。

Sの影響を硫化物の固溶との関連性を検討するため、加熱温度を変化させる実験を行った。Fig.15に900°C引張り時の絞り値の加熱温度による変化を示した。16 ppm S材および3 ppm S材のいずれの場合でも加熱温度が900~1350°Cの範囲では絞り値の変化はみられずほぼ一定の値を示している。Sを54 ppm含有する42% Ni合金においては絞り値が加熱温度1100°C付近でピークを示す²⁾。その原因として、950~1100°CまでのMnSの凝集粗大化による延性回復と、それ以上の加熱温度におけるMnSの固溶-再析出による延性低下が考えられた²⁾。

PCパーマロイの粒界脆化は、42% Ni合金でみられた絞

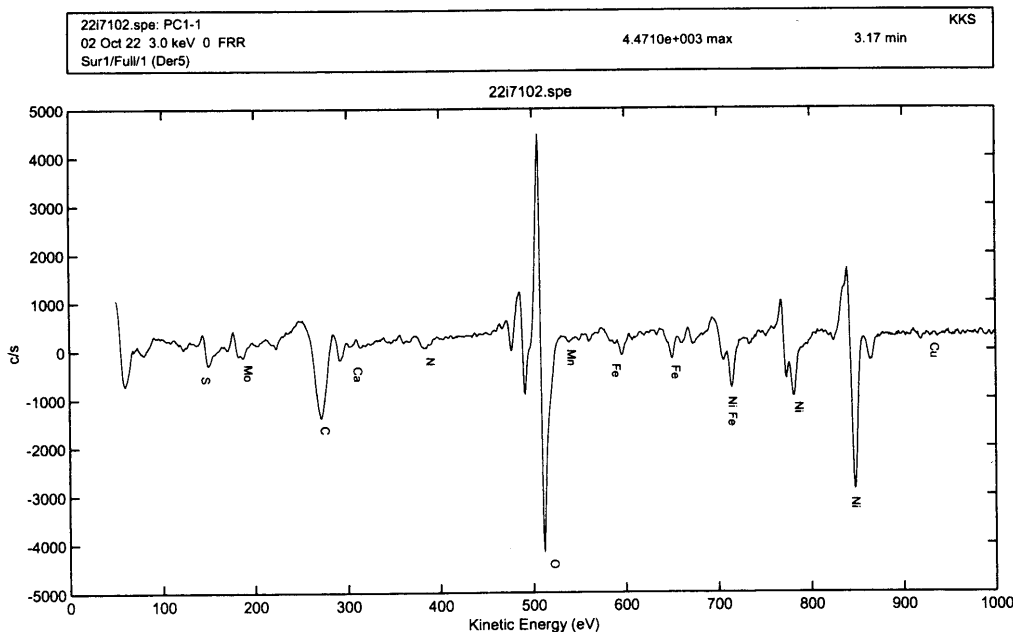


Fig. 14. Auger spectra of grain boundary fractured surface of 3 ppm S (No. 2) alloy.

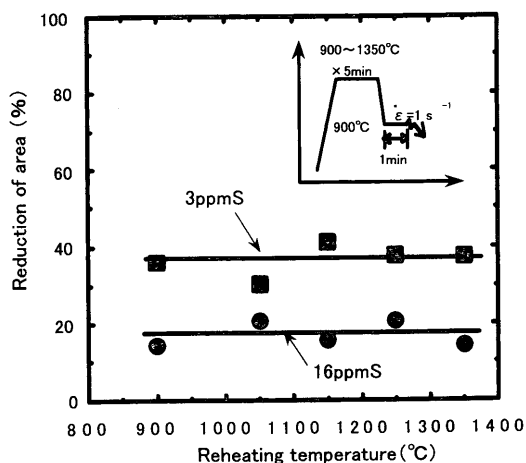


Fig. 15. Effects of S content and reheating temperature on hot-ductility.

り値の加熱温度依存性は示さず、破面観察でも MnS 等の析出物は観察されなかったことから、S のオーステナイト粒界への偏析が主要因であると考えられる。

PC パーマロイに B を添加すると、高温変形において粒界破壊しにくくなり、800~1000°C の熱間延性が改善された。ただし、B による熱間延性の改善効果は S 量により異なり、2~3 ppm S の極低 S レベルでは B の効果はあるが 16~17 ppm S では 900°C での絞り値は改善されず、B の改善効果の S 量依存性がみられた。

B および S はオーステナイト粒界に偏析しやすい元素であるため、両元素の偏析挙動を拡散係数で比較してみた。Table 2 にオーステナイト中における B および S の拡散の振動数項および活性化エネルギーを示す⁴⁾。これらより、拡散係数を計算すると、B の拡散係数が S より 10^3 程度大きいことがわかる。粒界から L の距離にある B 原子と S 原子が時間 T をかけて粒界に集まるとすると $L = (2DT)^{1/2}$ で与え

Table 2. Comparison of diffusion length of boron and sulfur.

element	$D_0(m^2/s)$	$Q(KJ/mol)$	$D(m^2/s)$	$L(\mu m)^*$
Boron	2.6×10^{-7}	95	1.5×10^{-11}	42.8
Sulfur	7.5×10^{-4}	236	2.3×10^{-14}	1.7

* Diffusion length $L = (2DT)^{1/2}$, calculating condition: 900°C, 1min

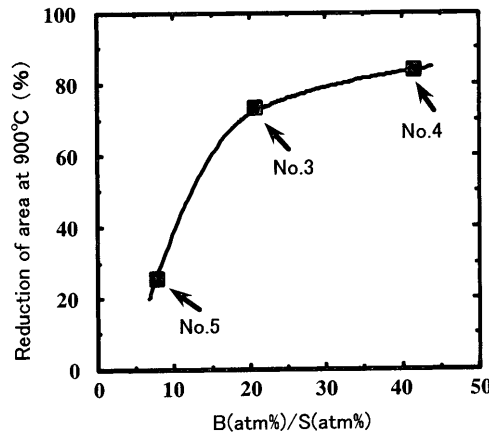


Fig. 16. Relationship between reduction of area at 900°C and B(atm%)/S(atm%).

られる。今回の実験の熱サイクルである、1250°C 加熱後引張り温度 900°C で 1 分間保持の間に B および S が拡散できる平均距離 L を計算すると、B は粒界から 43 μm 、S は 2 μm 離れたところから拡散し、粒界に到達することになる。

このように、B 添加材で粒界脆化が抑制されるのは、B による粒界への偏析が S の偏析を抑制したためであると考えられる。

ここで、B および S の添加量による絞り値の変化について結果を検討する。Fig.16 に試験温度 900°C における絞り値と、B(atm%)/S(atm%) の関係を示す。B(atm%)/S(atm%) が

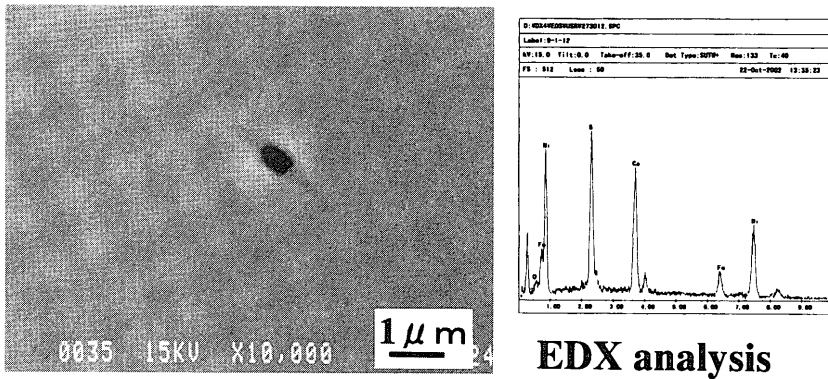


Fig. 17. SEM image of inclusion observed in fractured sample, deformation temp. 900°C, strain rate 1 s^{-1} , 18ppmS-46ppmCa (No. 6) alloy.

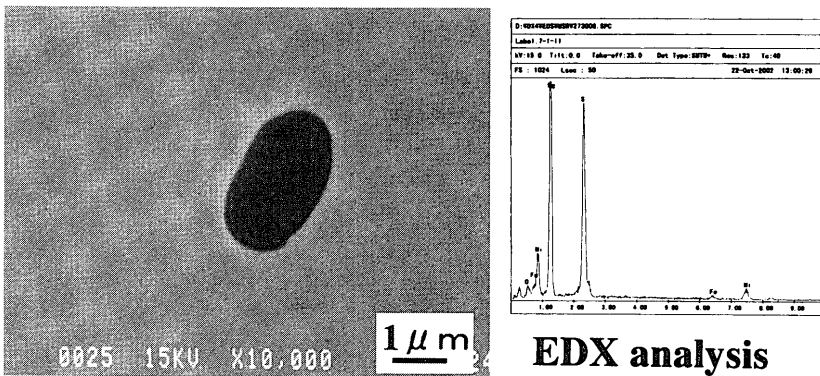


Fig. 18. SEM image of inclusion observed in fractured sample, deformation temp. 900°C, strain rate 1 s^{-1} , 12ppmS-118ppmMg (No. 8) alloy.

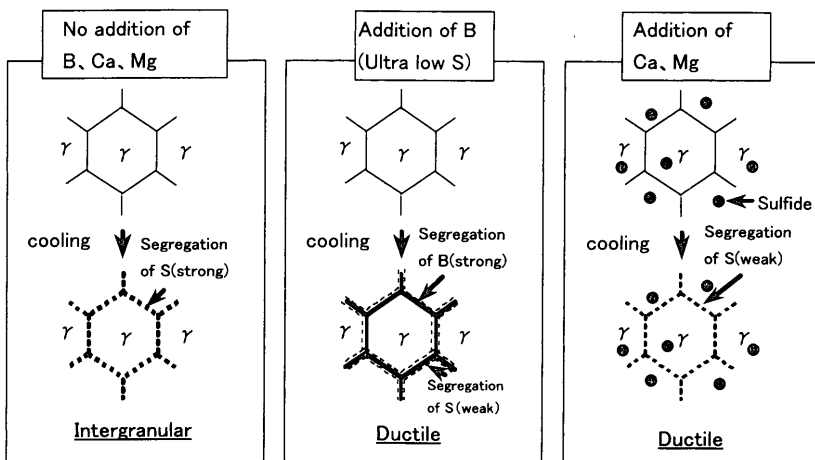


Fig. 19. Mechanism controlling the hot-ductility of PC Permalloy.

増加することにより、絞り値は増加しており、B添加による熱間延性の改善効果は、B量単独の作用としてではなく、S量とのバランスで考える必要があることが明らかになった。このことは、オーステナイト粒界へのBとSの競合偏析により熱間延性が変化することを裏付けるものであると考えられる。

4.2.2 Ca, Mgの影響

Fig.17にCa添加材およびFig.18にMg添加材において試験温度900°C、ひずみ速度 1 s^{-1} で引張り破断させた試験片の断面を観察し、オーステナイト粒内でみられた析出物のSEM像およびEDXによる元素分析結果をそれぞれ示す。Ca添加材ではCaS、Mg添加材ではMgSがそれぞれみられた。

Ca, Mgとも硫化物形成に対しては、オーステナイト固相域での溶解度は1ppm以下と小さい⁵⁾。よって、これらの元素の添加は、融点近傍でSを硫化物として固定することにより合金中の固溶S量を低減させる作用があるものと考えられる。CaとMgでの添加効果の違いは、Caの方がMgに比べて固相での溶解度がより小さい⁵⁾ことによると理解される。

4.3 PCパーマロイの熱間延性の支配機構

以上より、熱間延性に影響を及ぼす支配因子をFig.19に模式的に示した。

熱間延性の支配因子は、粒内/粒界強度比およびオーステナイト粒界へのS, Bの偏析, Ca, Mgによる硫化物形成である。B, Ca, Mgが無添加の場合、1000°C以下まで冷却

されるとSがオーステナイト粒界に偏析し、粒界強度を低下させ、粒界破壊しやすい。極低S材の場合、Bを添加すると1000°C以下まで冷却されるとBがオーステナイト粒界へ偏析し、Sの偏析が相対的に少なくなり粒界脆化傾向が弱まり、粒内破壊が主体となる。また、Ca、Mgを添加すると、オーステナイト域ではほとんど固溶限がない硫化物が融点付近で形成され、固溶S量が低下するためSによる粒界脆化傾向が弱まり、粒内破壊が主体になるものと理解された。

5. 結言

PCパーマロイの熱間延性に及ぼす変形条件、微量成分の影響を調べ、以下の結果を得た。

(1) PCパーマロイの熱間延性に対してSは大きな影響を及ぼし、3 ppm Sでも、高ひずみ速度のもとで粒界破壊に起因した著しい赤熱脆性を生じる。極低S材の場合、B

添加により熱間延性は著しく改善された。

(2) S量が16~18 ppmの場合、B添加によっても熱間延性は改善されないが、Ca添加材では熱間延性の著しい改善がみられた。また、Mg添加材でも熱間延性の改善効果が認められた。

(3) Bの作用は、Sの粒界偏析を抑制することによる粒界脆化の軽減、Ca、Mgの作用は、融点近傍での硫化物生成により合金中のSが固定され、安定無害化されたことによるものと推定された。

文 献

- 1) K.Yamauchi, S.Okimoto, T.Inoue, K.Matsumoto and O.Suzuki: *Materia Jpn.*, **34** (1995), 652.
- 2) T.Okita and T.Inoue: *Nippon Kokan Tech. Rep.*, **No. 132** (1990), 25.
- 3) M.Tsuda and R.Nemoto: *Tetsu-to-Hagané*, **80** (1994), 729.
- 4) 金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (1995), 25.
- 5) 大谷正康: 鉄冶金熱力学, 日刊工業新聞社, 東京, (1977), 208, 209.