

SUS304粉末合金の高温機械的性質に及ぼす酸素量の影響

木田 忠伯 *1・磯本 辰郎 *2

Effect of Oxygen Contents on High Temperature Mechanical Behavior of Powder Metallurgy SUS304
Tadanori Kida and Tatsuro Isomoto

Synopsis: Powder metallurgy (PM) SUS304 stainless steels consolidated by hot extrusion process with different oxygen contents from about 100 to 250 ppm have been investigated in terms of mechanical properties at high temperatures in comparison with the ingot metallurgy (IM) counterpart. There are many fine oxide inclusions originated from powder surface in PM materials with increasing oxygen contents, while such fine oxides are not seen in IM material. It is found that tensile strengths of PM materials at elevated temperatures are higher than those of IM materials at higher strain rate. But, with oxygen contents, creep rupture lives of PM materials become shorter than IM material above 800°C. It is suggested that the shorter creep rupture lives of PM materials are attributable to an increase in grain boundary sliding by stress concentration resulting from the suppression of grain boundary migration by dispersion of oxides. Furthermore, generation of cavities is promoted by existence of oxides on the grain boundary. Therefore, it is necessary to reduce oxygen contents and to increase initial grain size of PM materials for high temperature applications.

Key words: powder metallurgy; stainless steel; hot extrusion; hot ductility; high temperature strength ; creep rupture strength; oxide.

1. 緒言

高温で使用される耐熱合金は、耐酸化性や高温強度を確保するためCr, Niをはじめ高融点金属であるMo, W等の種々の合金元素が多量に添加されている。ところが、更なる性能向上を目的としてこれらの合金元素の添加量を増大させると、重度の偏析により熱間加工性が劣化し、製造歩留まりが低下するという問題が生じる。そこで、ガスアトマイズにより製造された粉末を使用し、HIPや熱間押出などの方法で固化成形する方法^{1~3)}が開発されたが、これらの粉末冶金法で製造された粉末合金は、同様な成分を有する溶製材と比較して高温域で強度が劣るとされており、実際に870°Cを超えるような高温域では工業的に使用されていない⁴⁾のが現状である。しかしながら、粉末合金は急速凝固された粉末を使用するため、偏析が軽微で良好な熱間加工性を有しており、また上述のような製造方法は従来の溶製-鍛造工程より合金設計の自由度の増大やコスト的な優位性も考えられるため、粉末合金の高温強度を溶製材レベルまで改善することが望まれている⁵⁾。しかし、このような粉末合金の基礎的特性である高温機械的性質に関する研究はほとんどなされていない。

一般的に、溶製材においては酸化物系の介在物は種々の機械的性質に悪影響を及ぼす。当然ながら、粉末合金においても同様に酸化物は存在し、それらは種々の特性に影響を及ぼす。これらの酸化物を分類すると以下ようになる⁶⁾。

- (1) 溶解中に混入する耐火物や脱酸生成物などの酸化物。
- (2) 凝固中に生成する酸化物。
- (3) アトマイズ時やその後のハンドリング時⁷⁾に粉末表面に生成する、厚さ20~30nm程度^{8, 9)}の酸化物。

これらのうち、(1)、(2)は溶製材と共通のものであり、(3)は粉末合金特有のものである。そこで本研究では、粉末表面の酸化層に起因する酸化物に着目し、基礎的な知見を得るために、比較的単純な系であるオーステナイト系ステンレス鋼のSUS304粉末を用い、熱間押出により得られた粉末合金の高温機械的性質に及ぼす酸素量の影響を調査した。

2. 実験方法

Fig.1に試験片作製方法のフローチャートを示す。100kg真空溶解炉でSUS304の母材を溶製し、窒素アトマイズにより粉末を作製した。固化成形後の材料に含まれる酸化物

*1 技術研究所特殊鋼研究室

*2 技術研究所特殊鋼研究室, 工博

量を変化させるために、粉末表面に生成される酸化層に着目し、得られた粉末を63 μm 以下、106~500 μm 、500 μm 以下と3水準に分級し、カプセルに充填し、真空脱気を施し熱間押出により外径50mmの棒鋼を作製し供試材とした。また、このようにして得られた粉末合金（以降PM材）と高温機械的性質を比較するためにはほぼ同様な成分を有する溶製材（以降IM材）を作製し、外径15mmの棒鋼に鍛伸し供試材とした。得られた供試材に所定の固溶化熱処理を施し、次に示すような試験条件にて高温の機械的性質を調査した。

- (1) 高温高速引張試験
試験温度：800~1400 $^{\circ}\text{C}$
ひずみ速度：10/sec
- (2) JIS高温引張試験
試験温度：RT~950 $^{\circ}\text{C}$
ひずみ速度：5.0 $\times 10^{-5}$ /sec（耐力まで），
1.25 $\times 10^{-3}$ /sec（耐力後破断まで）
- (3) クリープラプチャー試験
試験温度：650~950 $^{\circ}\text{C}$
応力：147MPa（650 $^{\circ}\text{C}$ ），44MPa（800 $^{\circ}\text{C}$ ），
12MPa（950 $^{\circ}\text{C}$ ）
（各温度でIM材が300h程度の破断寿命になるような応力）

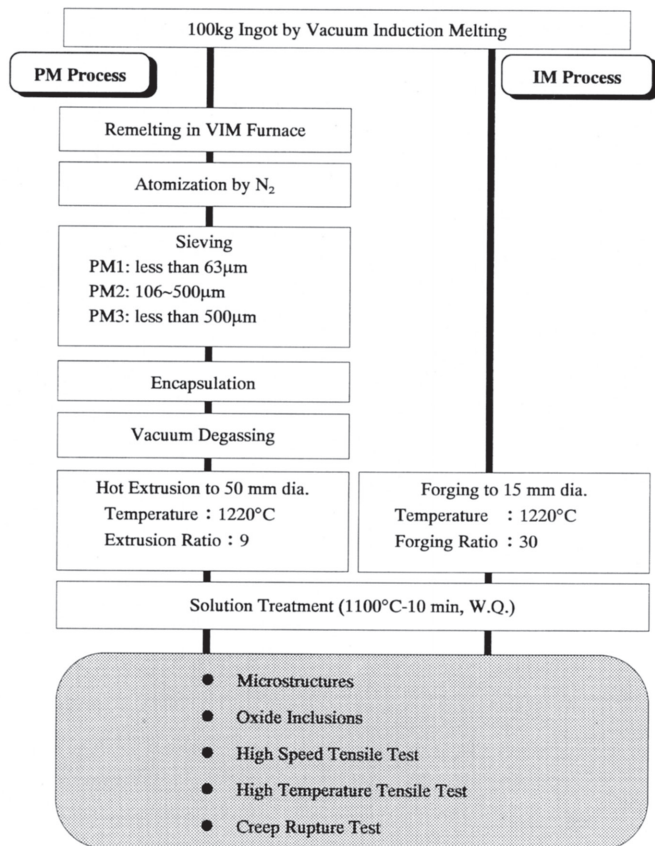


Fig.1. Specimen preparation and investigation items.

3. 実験結果及び考察

3・1 粉末の形状及びマイクロ組織

Fig.2に今回使用したSUS304粉末の外観およびマイクロ組織を示す。粒径の大きな粉末にはサテライトが散見されるが、粒径の小さな粉末にはそれらは見られず、いずれのサイズにおいても粉末は球状である。更に、粉末表面には細かなデンドライトが確認でき、アトマイズによって急冷されていることが分かる。この場合の冷却速度はおおよそ $10^2\sim 10^4\text{K/s}$ である¹⁰⁾とされている。また、粉末断面のマイクロ組織において、粉末粒径が小さくなるほどデンドライト・アーム間隔が狭くなっており、小さな粉末の方が冷却速度が大きいことが分かる。なお、使用したアトマイズガスは窒素であるため、粉末内にボア等は観察されず、健全である。

3・2 化学成分

Table 1に供試材の化学成分を示す。63 μm 以下のもっとも小さい粒径の粉末を使用して作製した材料（PM1）がもっとも高い酸素値を示し、106~500 μm の大きい粉末粒径からなる材料（PM2）のものがもっとも低い酸素値を示す。すなわち、粉末粒径が小さいほど酸素量は高く、粒径が大きくなると酸素量は低くなっていることにより、粉末表面

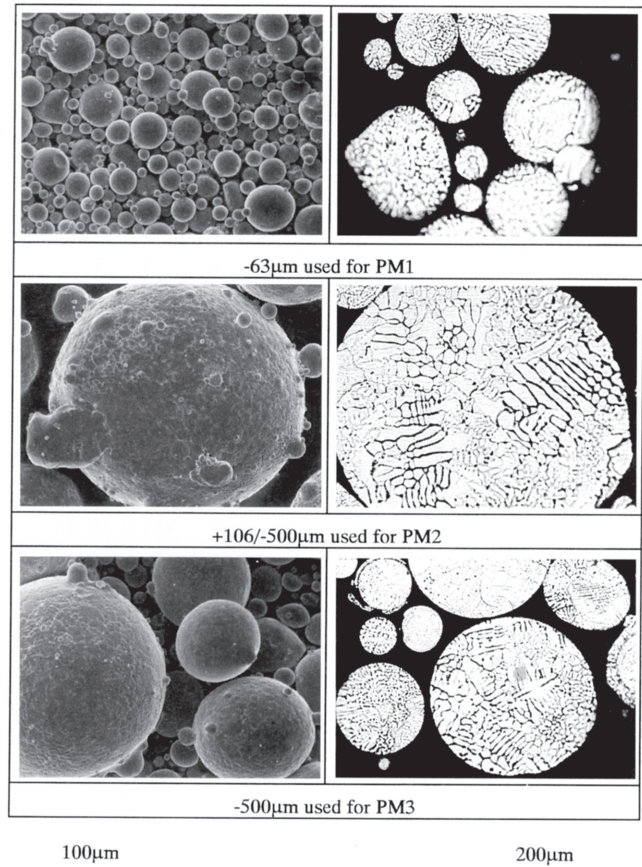


Fig.2. SEM and optical microphotographs for appearance and cross section of powders used for PM materials.

Table 1. Chemical compositions. (mass%, O, N : ppm)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Al	O	N	powder dia.
PM1	0.050	0.35	1.23	0.025	0.002	8.85	18.15	0.018	242	753	-63 μ m
PM2	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	105	790	+106/-500 μ m
PM3	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	189	768	-500 μ m
IM	0.048	0.33	1.20	0.025	0.002	8.90	18.13	0.001	126	768	-

の酸化層に起因する酸化物により材料の酸素量が増加していると考えられる。なお、比較材であるIM材はPM材と酸素量を同様のレベルとするため、Alを添加せずSi、Mnによる弱脱酸としたため、一般のSUS304と比較して高酸素となっている。

3・3 ミクロ組織及びTEM観察

Fig.3に供試材の1100 $^{\circ}$ C-10minW. Q. 後のミクロ組織及び介在物分布状況を示す。PM材においては、結晶粒度は使用した粉末粒径に拘わらず同様であり、また、PM材とIM材の結晶粒度もほぼ同様であることより、高温強度に及ぼす初期結晶粒径の影響はないものと考えられる。介在物の大きさについてはIM材では比較的大きな酸化物が散見されるのに対し、PM材では細かい球状の酸化物がストリンガー状に分布している。酸化物量と酸素量の関係を定量的に把握するため、1 μ m以上の酸化物数を測定した結果をFig.4に示す。IM材より酸素量が少ないにも拘わらずPM2材の酸化物数は多く、またPM材の酸素量が増加すると酸化物数も同様に増加していることより、これらの酸化物は定量的

にも主に粉末表面の酸化層に起因するものであると推測できる。

更に、酸化物について詳細に検討するためにPM1とIM材の介在物を抽出レプリカ法により透過型電子顕微鏡にて観察した。その結果をEDS分析結果と併せてFig.5に示す。PM材では2 μ m程度の介在物と非常に小さい0.2 μ m程度の介在物が存在するのに対し、IM材では2 μ m程度の介在物のみが単独に存在している。EDS分析結果によるとこれらの介在物は全てCr-Mn-Al系の酸化物である。PM材だけに存在する0.2 μ m程度の小さな酸化物は、IM材では存在していないことより、これらの酸化物は2 μ m程度の酸化物と同様に、粉末表面の酸化層に起因する酸化物もしくはアトマイズの急冷凝固中に粉末内部に生成された酸化物が熱間押出によって分散したものであると考えられる。

以上のことより、PM材中に存在する酸化物はIM材と同量の酸素量であったとしても、IM材の酸化物より小さく、それらの酸化物は主に粉末表面酸化層に起因するものである。

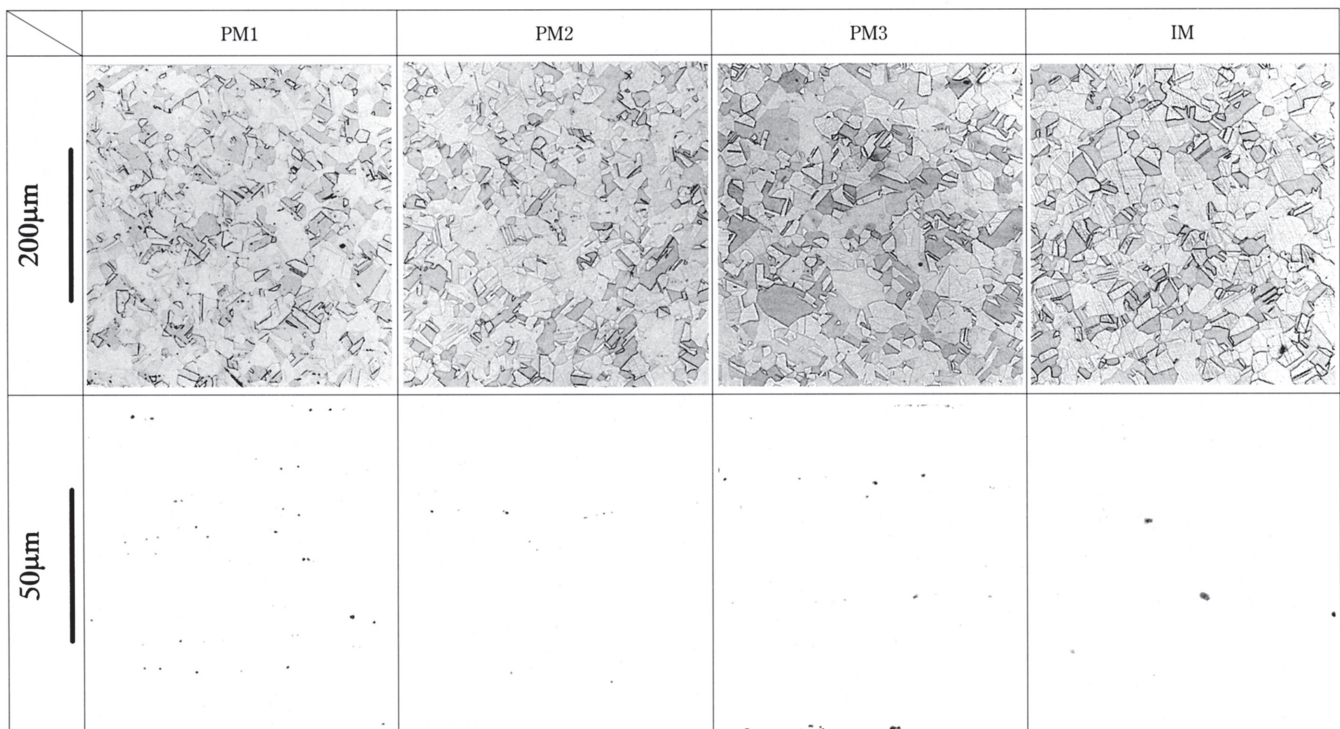


Fig.3. Microphotographs and distribution of inclusions for PM and IM materials.

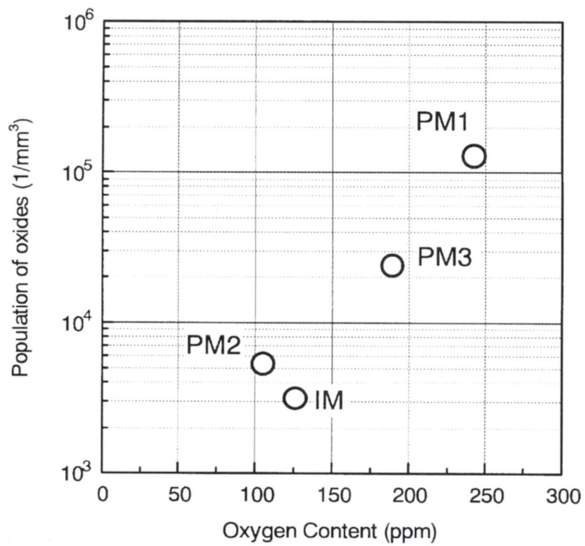


Fig.4. Relation between oxygen content and number of oxides larger than 1 μ m for PM and IM materials.

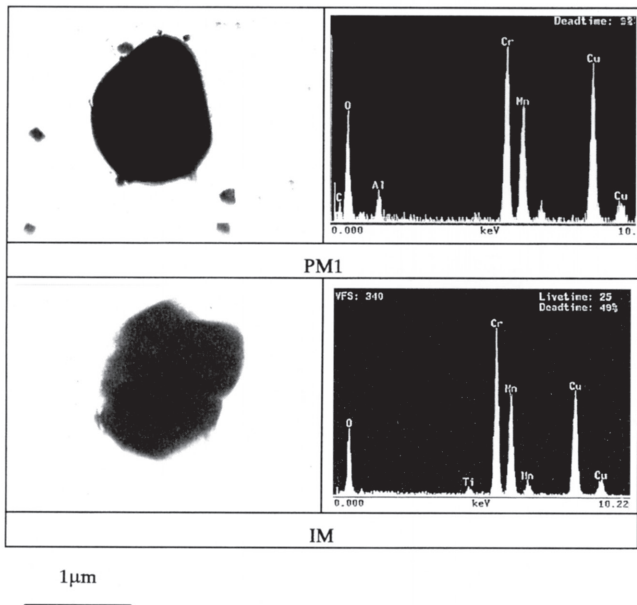


Fig.5. TEM photographs of inclusions and EDS analysis results for PM1 and IM materials.

3・4 高温高速引張試験

Fig.6に高温高速引張試験結果を示す。IM材と比較すると、絞り値、引張強さともPM材の方が若干高い値を示すことが分かる。更に、1000℃付近でIM材にみられる絞り値の低下もPM材にはなく、良好な延性を示す。また、PM1～3材における絞り値、引張強さの差はほとんどない。これらの結果は、PM材が持つ特性として従来から知られている良好な熱間加工性と一致する。

Fig.7に示す1100℃における試験後の破断部近傍のミクロ組織写真 (PM1材, IM材) より、両材料とも粒内破壊を呈していることが分かる。また、IM材におけるポイドがPM

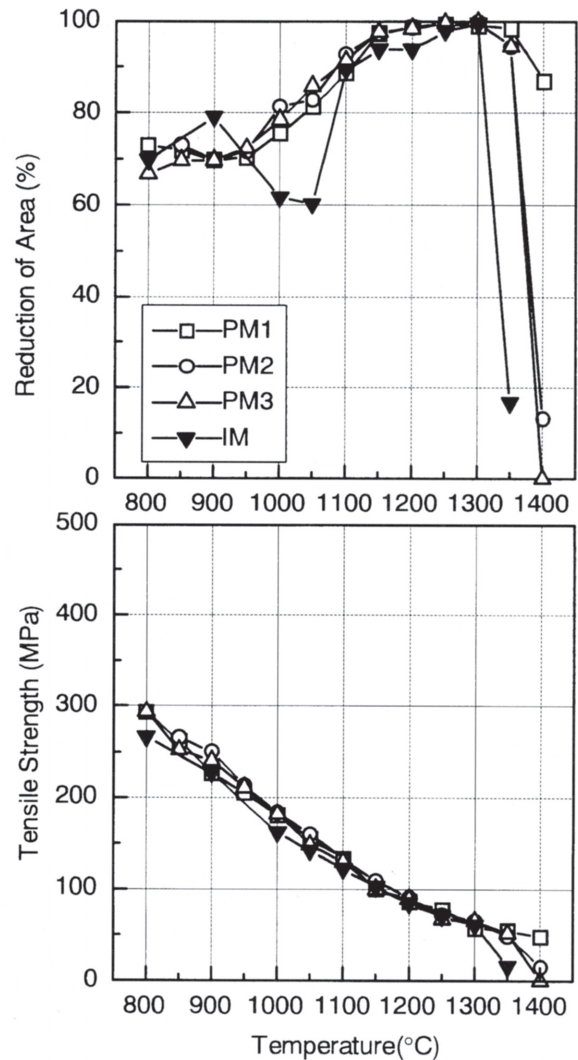


Fig.6. High speed tensile test results for PM and IM materials at high temperatures.

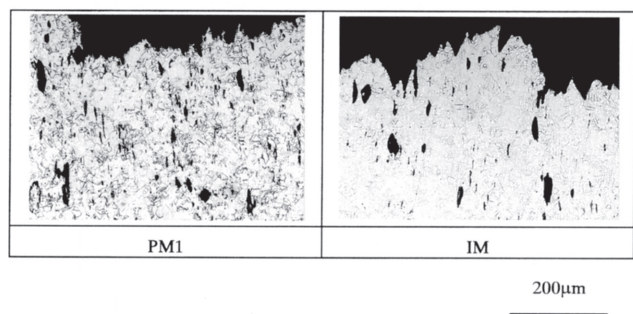


Fig.7. Microphotographs of the fractured portions for PM1 and IM materials after high speed tensile test at 1100 $^{\circ}$ C.

材に比べ若干大きい傾向がある。結晶粒は両材料とも細粒を呈しているが、これは応力集中のため動的再結晶が進行した結果である。IM材に比べPM材の方が絞り値が良好であるのは、IM材中に存在する酸化物の大きさの影響である。IM材にはPM材に比べ大きい酸化物が多数分散しているため、そこが起点となりポイドが発生したものと考えられる。

PM材では大きな酸化物が無く、またそれらの酸化物はIM材に比べ、比較的均一に分布しているため酸化物がポイドの発生の起点になりにくく、IM材より良好な絞り値を示したと思われる。この試験におけるPM材の特性に及ぼす酸素量の影響は顕著に現れなかった。

3・5 高温引張試験

Fig.8に高温引張試験結果を示す。RT~800℃までの温度域では、PM材は引張強さ、0.2%耐力ともIM材に比べ高い値を示す。しかし、800℃以上の温度域ではPM材及びIM材ともほぼ同等の値を示すようになる。絞り値については両材料とも温度の上昇と共に低下する傾向があり、全体的にIM材の方がPM材に比べ劣っている。PM材においてはこのレベルの歪み速度における高温引張強度に及ぼす酸素量の影響はほとんど認められないが、絞り値に関しては酸素量が高くなるにしたがって、高温域において低下する傾向がある。

Fig.9に950℃における高温引張試験後の破断面ミクロ組織 (PM1材, IM材) を示す。両材料とも粒界破壊を呈しており、PM材には観察されない結晶粒の成長がIM材では顕著である。PM材において結晶粒の成長がほとんど生じないのは、PM材に分散している小さな酸化物によって粒界の移動が抑制されたためであると考えられる。

一般に溶製材の高温引張試験においては、結晶粒が大きいと粒界の粗大すべりにより粒界破壊が促進され、絞り値が低下する¹¹⁾とされている。結晶粒が大きいIM材と比較して細粒組織を有するPM材の絞り値も同様に低下したのは、PM材においても酸化物により粒界破壊が促進された結果であると考えられる。

3・6 クリープラプチャー試験

Fig.10に酸素量とクリープ破断時間の関係を、Fig.11にクリープラプチャー試験後の伸び、絞りを示す。また、Fig.12に950℃におけるクリープラプチャー試験後の破断面ミクロ組織 (PM1材, IM材) を示す。

650℃の試験では、PM材とIM材のラプチャー寿命はほぼ同程度であるのに対し、試験温度が上昇するに伴いPM材のラプチャー寿命はIM材と比較して低下する。PM材において比較すると、酸素量が低いPM材が最も寿命が長い。また、Fig.5で示したようにPM材とIM材の酸化物は同様の組成であるため、両材料の相違は酸化物の大きさとその分布状態にあると考えられ、PM材の800℃以上での温度域におけるラプチャー強度の低下は、これらの酸化物の分布が主たる原因であると推測できる。

伸びの値は温度が上昇するにつれて、PM材では上昇、IM材では低下する傾向がある。絞り値はPM材、IM材とも温度の上昇とともに低下する。

Fig.12より950℃における試験では高温引張試験結果と同様にIM材の結晶粒がPM材に比べ大きく成長していることがわかる。そのため、IM材においては結晶粒界の移動によ

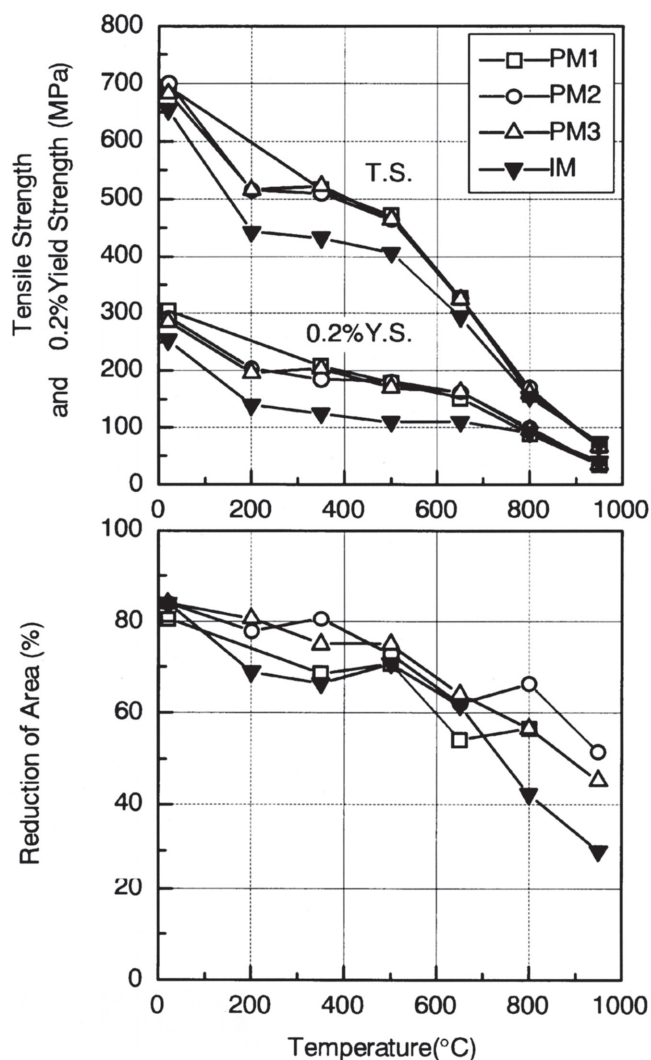


Fig.8. High temperature tensile test results for PM and IM materials.

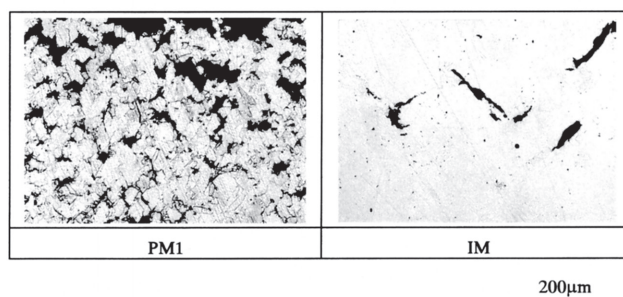


Fig.9. Microstructures of fractured portions for PM1 and IM materials after high temperature tensile tests at 950°C.

って粒界近傍での応力集中が緩和されるが、PM材では微細な酸化物の分散により、結晶粒界の移動が抑制されたため、粒界近傍に応力が集中し粒界すべりが促進されるためと考えられる。更に、酸化物量が増大するに伴い、クリープラプチャー寿命が低下することより、粒界に存在する酸

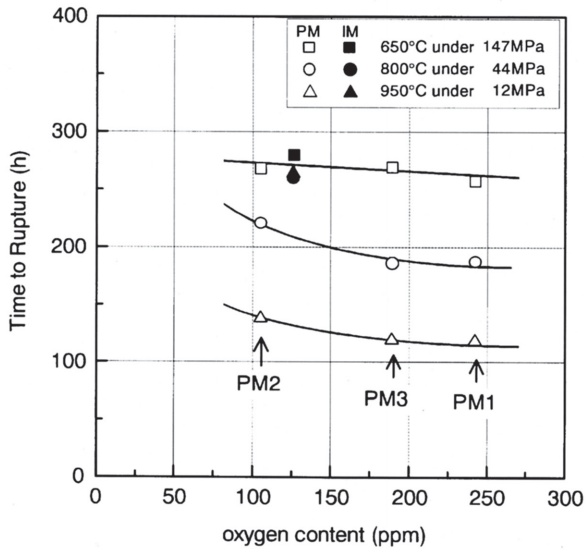


Fig.10. Results of creep rupture test for PM and IM materials.

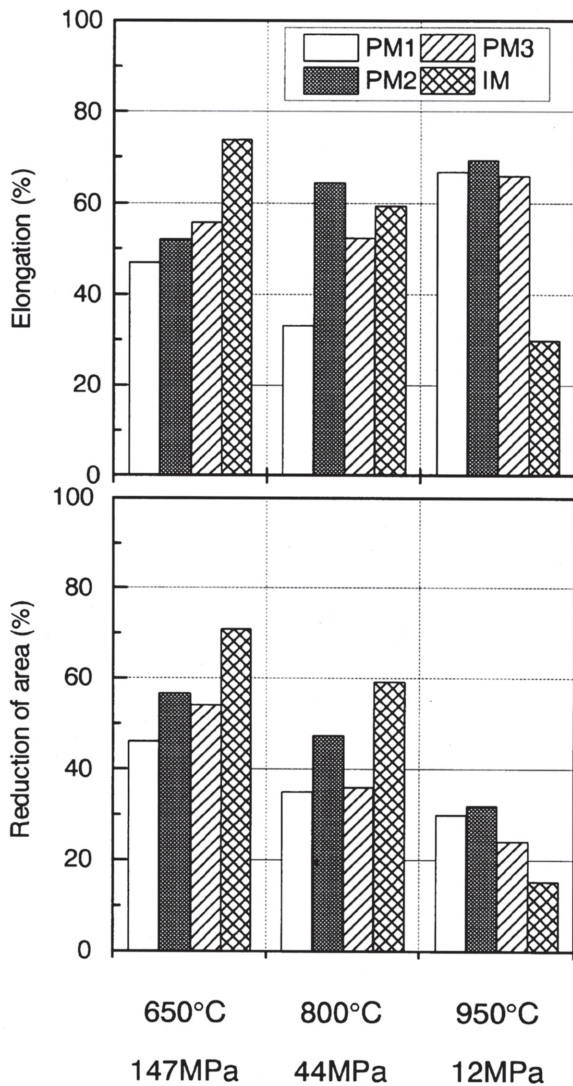


Fig.11. Results of elongation and reduction of area after creep rupture test for PM and IM materials.

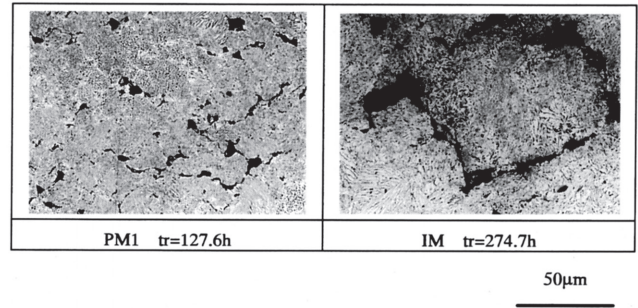


Fig.12. Microstructures of ruptured specimens crept at 950°C under 12MPa for PM1 and IM materials.

化物によって粒界キャビティの発生が促進されるものと考えられる。

上述のように、800°C以上の高温域におけるクリープラプチャー試験においては、PM材のラプチャー寿命はIM材と比較して著しく低下する。しかし、SUS304の実用温度域は600°C程度であるため実用上問題はないと考えられ、高温域でかつクリープの影響のある用途については、酸素量を低減させ初期結晶粒度を高温での熱処理などにより調整することによって、この問題は軽減できるものと考えられる。

4. 結論

粉末合金の高温強度改善を目的として、比較的単純な系のオーステナイト系ステンレス鋼であるSUS304粉末を用い、酸素量を変化させ粉末合金の高温強度に及ぼす酸素量の影響の調査をし、以下の知見を得た。

- (1) PM材に存在する酸化物はIM材と同量の酸素量であったとしても、IM材の酸化物よりその大きさは小さく、またその数は多く分布している。これらの酸化物は主に粉末表面酸化層に起因するものと考えられる。
- (2) 高温高速引張試験においては、PM材、IM材とも同様に粒内破壊し、大きな酸化物の少ないPM材は良好な熱間加工性を有する。また、PM材においては、高温引張特性に及ぼす酸素量の影響はほとんどない。
- (3) 高温引張試験においては、高温強度に及ぼす酸素量の影響は顕著ではないが、IM材に比べPM材の方が強度は高い。また、絞り値は酸素量の増加にともない低下する傾向がある。
- (4) 高温域におけるPM材のクリープラプチャー寿命は、酸素量が増加するに従いIM材のそれと比較して低下する傾向がある。これは酸化物の分散による粒界移動の抑制から生じる粒界近傍への応力集中による粒界すべりの増大と、粒界に存在する酸化物に起因する粒界キャビティの発生の促進によるものであると推考される。

文 献

- 1) M.Hohmann, N.Ludwig and T.Koma : Proc. of 1993 Powder Metallurgy World Congress, (1993) , 23.
- 2) U. S. Patent, No.3510546, May, 1970.
- 3) U. S. Patent, No.3099041, July 30, 1963.
- 4) R.W.Fawley: The Superalloys, Edited by C.T.Sims and W.C.Hagel, Wiley Interscience, (1972) , 3.
- 5) P.Wildgoose, N.G.Turner, H.F.Davis, B.J.Helliwell, R.Ubank and H.Harison: Powder Metallurgy, 24 (1981) , 75.
- 6) O.Grinder, L.Arnberg and Z.Zhiqiang: Modern Developments in Powder Metallurgy, Edited by EN Aqua and C.I.Whitman, MPIF, Princeton, N.J., Vol.16, (1985) , 61.
- 7) O.Grinder and U.Ericsson: Modern Developments in Powder Metallurgy, MPIF, Princeton, N.J., 17 (1984) , 295.
- 8) T.Fukuda, Y.Ohashi, N.Usuki, K.Ogawa and K. Koshiro: Proc. of 1993 Powder Metallurgy Congress, Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, (1993) , 39.
- 9) L.Nyborg, M.Norell and I. Olefjord: Surface and Interface Analysis, 19 (1992) , 607.
- 10) 山名幹也 : 山陽特殊製鋼技報, 1 (1994) , 57.
- 11) 植松美博, 星野和夫 : 高温変形と高温破壊 (第三回シンポジウムテキスト), 鉄鋼基礎共同研究会高温変形部会編, (1981) , 171.

