

# HIP 法で固化成形した Ni-Cr-Mo-B 系耐食耐摩耗合金の時効硬化挙動に及ぼす Al 添加の影響

Effects of Al Addition on Age Hardening Behavior of High Corrosion- and Wear-Resistant Ni-Cr-Mo-B Powder Metallurgy Material Consolidated by HIP

澤田 俊之\*

SAWADA Toshiyuki

**Synopsis:** Fluorine resin has been widely used for various parts of electronic device, semiconductor manufacturing equipment and automotive because it has various favorable properties for above applications. The technology progress of these fields can contribute to low carbon society through the improvement of social infrastructure. High corrosion resistance to hydrofluoric acid and high wear resistance are required for the screws and cylinders of injection molding machine and extrusion molding machine for fluorine resin parts. Ni-Cr-Mo-B powder metallurgy (PM) material shows high performance for these machine parts. However the PM material is impossible to soften by solution treatment or to harden by aging treatment. Also, the PM material must be machined with high hardness for screws and cylinders. In this paper, for the purpose of giving age hardenability to Ni-Cr-Mo-B alloy, the HIPed materials of Ni-22%Cr-23%Mo-1%B alloy with Al addition were evaluated. As a result, 2%Al addition alloy showed the largest age hardening effect in this work. It was cleared that the hardening effect was caused by precipitations of intermetallic compound with submicron size and  $\gamma'$  phase by aging treatment at 1023K.

**Keywords:** nickel-chromium-molybdenum-boron alloy; complex boride; corrosion resistance; wear resistance; aluminum addition; age hardening.

## 1. 緒言

弗素樹脂は耐薬品性、電気絶縁性、耐熱性が高く、摩擦係数、粘着性が低いなど、優れた特徴を有していることから、電子機器、半導体製造装置および自動車などの部品として広い分野で利用される<sup>1)</sup>。これら分野における技術の進歩は、5G 通信、IoT、自動運転など社会インフラの向上を通じ、あらゆる情報のデータ化、活用による効率化によって様々な場面においてムダを省き低炭素化社会にも貢献する。今後もこのような弗素樹脂の適用分野は拡大が見込まれ、その生産量も増加<sup>1)</sup>する傾向にあり、弗素樹脂部品の製造工程においても効率化は重要な課題となる。

各種樹脂部品の製造には射出成形機や押出成形機が使用され、そのスクリュ、シリンダには、優れた耐食性および耐摩耗性が要求される。その中でも弗素樹脂は熱分解により腐食性の強い弗酸を含むガスを発生するため、これを成形するためのスクリュ、シリンダには、特に優れた耐食性

が求められる。本研究は、弗酸のような還元性酸に対しても優れた耐食性を有する Ni-Cr-Mo 系合金に、硬質複硼化物を生成し耐摩耗性を改善することを目的に B を添加した Ni-Cr-Mo-B 系ガスアトマイズ粉末冶金材を開発対象としている<sup>2)</sup>。その材料開発の実現により樹脂成形機のメンテナンスサイクルを長期化することで、弗素樹脂部品の製造効率の向上が期待できる。

著者らはこれまでに、Cr, Mo, B 量を変化させた Ni-Cr-Mo-B 系ガスアトマイズ粉末およびその HIP (Hot Isostatic Pressing) 成形体の諸特性を評価し、B 量および Mo/Cr 比の増加により硬さが上昇すること、マトリックス組成を Ni-23mass%Cr-16mass%Mo (以下、mass% を % と記す) の近傍とすることで優れた耐食性を示すことなどを報告してきた<sup>3-9)</sup>。ここで、本合金系の HIP 成形体には、硬質複硼化物が微細分散しており、これが主に硬さおよび耐摩耗性を改善している。この複硼化物は HIP 法による固化成形中に高温保持されることで析出

\* 粉末事業部 粉末技術部 技術2グループ長 博士 (工学)

し、その後は高温での溶体化処理でも消失しない。これは、マトリックスである $\gamma$  Ni相に対し、複硼化物形成元素であるBの固溶限が著しく小さい<sup>10)</sup>ことに起因すると考えられる。このため、本粉末冶金材はHIP成形後に溶体化処理や時効処理により硬さを変化させることが困難であり、スクリュヤやシリンダとして用いる高い使用硬度の状態で機械加工を行う必要がある。したがって、Ni-Cr-Mo-B系合金は更なる高硬度化の要求に対応しつつ、機械加工性との両立を可能にする必要があると考えられる。

このような背景から本報では、Ni-Cr-Mo-B系合金に時効硬化性を付与することを目的とし、この合金にAlを添加したガスアトマイズ粉末のHIP成形体について、時効硬化性に及ぼすAl添加の影響を評価した。なお、添加元素としてAlに着目した理由は以下のとおりである。

Alは、Bが微量添加されたNi基超合金においてNi, Cr, Moよりも硼化物を形成しにくく<sup>11)</sup>、さらに、Niとの2元状態図<sup>12)</sup>において温度による固溶限の変化が大きい元素である。したがって、本研究におけるNi-Cr-Mo-B系合金にAlを添加した場合、複硼化物より $\gamma$  Ni相に分配、固溶されやすく、さらに、適切な温度での溶体化処理と時効処理により $\gamma$  Ni相から、溶質元素であるCr, Mo, Alを含む微細な時効硬化粒子を析出させる可能性があると考えた。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材作製方法

ガスアトマイズ法により作製したNi-22%Cr-23%Mo-1%B-x%Al (x=0,2,3,4)合金粉末を500  $\mu$ m以下に分級し、炭素鋼製の缶に充填、脱気、封入したものを1423 KでHIP成形した。保持時間は5 hであり、その後、HIP装置中で炉冷した。これら成形体から切り出した試験片に、溶体化処理、次いで時効処理を行うことで時効硬化挙動を評価した。

Al無添加 (x=0)の組成は、1473 Kで熱処理したガスアトマイズ粉末<sup>6)</sup>や、1423 KのHIP成形体<sup>7)</sup>において、高耐食マトリックス組成を有することを過去に報告してきた組成である。また、B量は1%と少量であることから、1473 Kで熱処理したガスアトマイズ粉末で340 HV<sup>6)</sup>、1423 KのHIP成形体で40 HRC<sup>7)</sup>(ピッカース換算で約390 HV)と、耐摩耗部品用の合金としては低い硬度を示す組成でもある。この組成をベースとしてAl添加することで、機械加工時を想定した溶体化状態で低い硬度を示し、その後、耐摩耗部品としての使用時を想定した時効状態で高い硬度を示すことを狙っている。

作製したガスアトマイズ粉末の誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP法)による分析値をTable 1に示す。また、溶体化および時効処理条件をTable 2および3に示す。

溶体化処理は3水準の温度で行い、結果として2%Al材で36 HRCまで軟化した1423 Kを採用し、次いで3水準の時効処理を実施した。時効温度により化合物の析出速度に差異があると考えられたため、低温ほど長時間保持を実施した。また、溶体化、時効処理とも所定の保持時間の後、空冷を行った。

Table 1 Chemical compositions of the powders used for the HIPed materials in mass%.

	Ni	Cr	Mo	B	Al
0%Al	Bal.	21.83	22.95	1.04	-
2%Al	Bal.	22.06	23.40	0.99	1.96
3%Al	Bal.	21.80	23.47	1.01	2.97
4%Al	Bal.	22.07	23.39	0.97	3.89

Table 2 Solution treatment conditions.

Temperature	Holding time	Cooling Condition
1373 K		
1423 K	4 h	A.C.
1473 K		

Table 3 Aging treatment conditions after the solution treatment at 1423 K.

Temperature	Holding time	Cooling Condition
1023 K	16 h	
1073 K	8 h	A.C.
1123 K	4 h	

### 2.2 評価項目および方法

HIPまま、溶体化処理後、時効処理後の試験片(以下、それぞれAS材、ST材、AG材と記す)のロックウェル硬さ測定により溶体化硬さおよび時効硬化挙動を評価した。これら硬さ変化の要因を検討するため、研磨試料を用い、X線回折による構成相同定、SEMの反射電子像によるミクロ組織観察、SEM-EDXによる構成相の微小領域分析を行った。さらに、大きな時効硬化幅を示した1023 KのAG材について詳細な微細構造を解析するため、TEM観察および電子線回折を実施した。TEM試料にはFIB装置により作製した薄膜を用いた。

なお、SEMによるEDX微小領域分析において、Bは軽元素であるため同定が不可能である。したがって、Bを除く元素について議論する。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 溶体化・時効処理による硬さ変化

Fig. 1にAS材およびST材のロックウェル硬さを示す。いずれのAl添加量においても溶体化温度の上昇とともに

軟化する傾向が見られ、2%Al 材において特に軟化幅が大きく 1423 Kにおいて 36 HRCまで低下した (Fig. 1 (a)). この結果から、以降の時効処理は 1423 Kで溶体化処理した試験片を用いて実施した。また、3%以上のAl 添加においては、0%Al や 2%Al 添加と比較し、溶体化処理後の状態でも高硬度を示した (Fig. 1 (b)). ST 材で高硬度であることは機械加工の際には好ましくない。

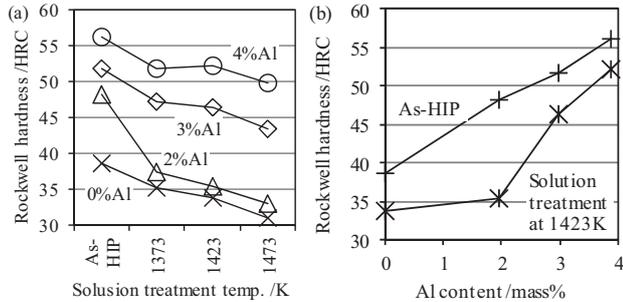


Fig. 1 Rockwell hardness variations by the solution treatment (a) with the treatment temperature and (b) with Al content.

Fig. 2 に ST 材 (1423 K) および AG 材のロックウェル硬さを示す。0%Al 材は時効硬化幅が +4 HRC と小さく、時効処理後も最大 37 HRC と低硬度であるが、Al 添加材はいずれも大きな時効硬化幅を示した (Fig. 2 (a)). 最も時効硬化幅が大きい 2%Al 材は 1023 K で最大 +12 HRC を示し、48 HRC に達した (Fig. 2 (b)).

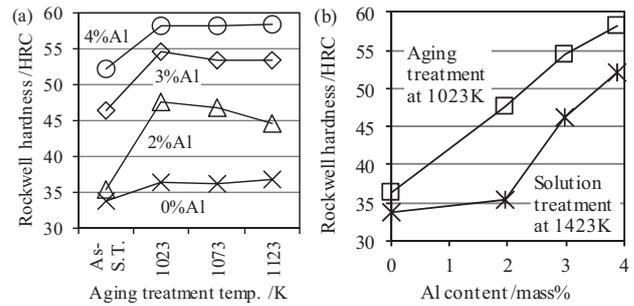


Fig. 2 Rockwell hardness variations by the aging treatment (a) with the treatment temperature and (b) with Al content.

このように、Al 添加の有無により時効硬化性には大きな差異があり、上述した Ni 中への Al の固溶限が温度により大きく変化することで、高温での溶体化処理により  $\gamma$  Ni 相に固溶した溶質元素 (Cr, Mo, Al) が、低温での時効処理により金属間化合物として析出、強化していることが示唆される。次節以降では、これらの時効硬化挙動について、構成相、ミクロ組織、微細構造の観点から議論する。なお、ここで対象とする材料の熱処理条件は、2%Al 材において最も大きい硬化幅が得られた 1423 K の溶体化処理、1023 K の時効処理とした。また、溶体化処理による軟化挙動についてもあわせて解析する。

### 3.2 構成相およびミクロ組織

Fig. 3 に X 線回折パターン、Fig. 4 に SEM の反射電子像によるミクロ組織を示し、以下に各試料について説明する。

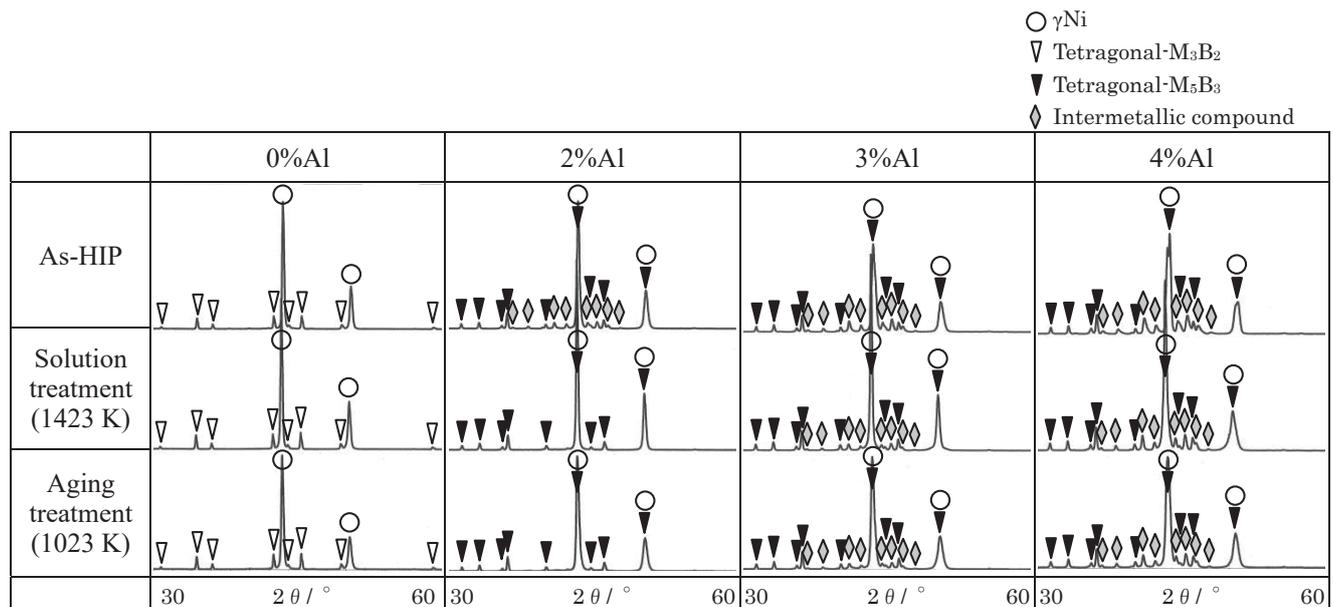


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the HIPed materials with various Al contents and various heat treatment conditions.

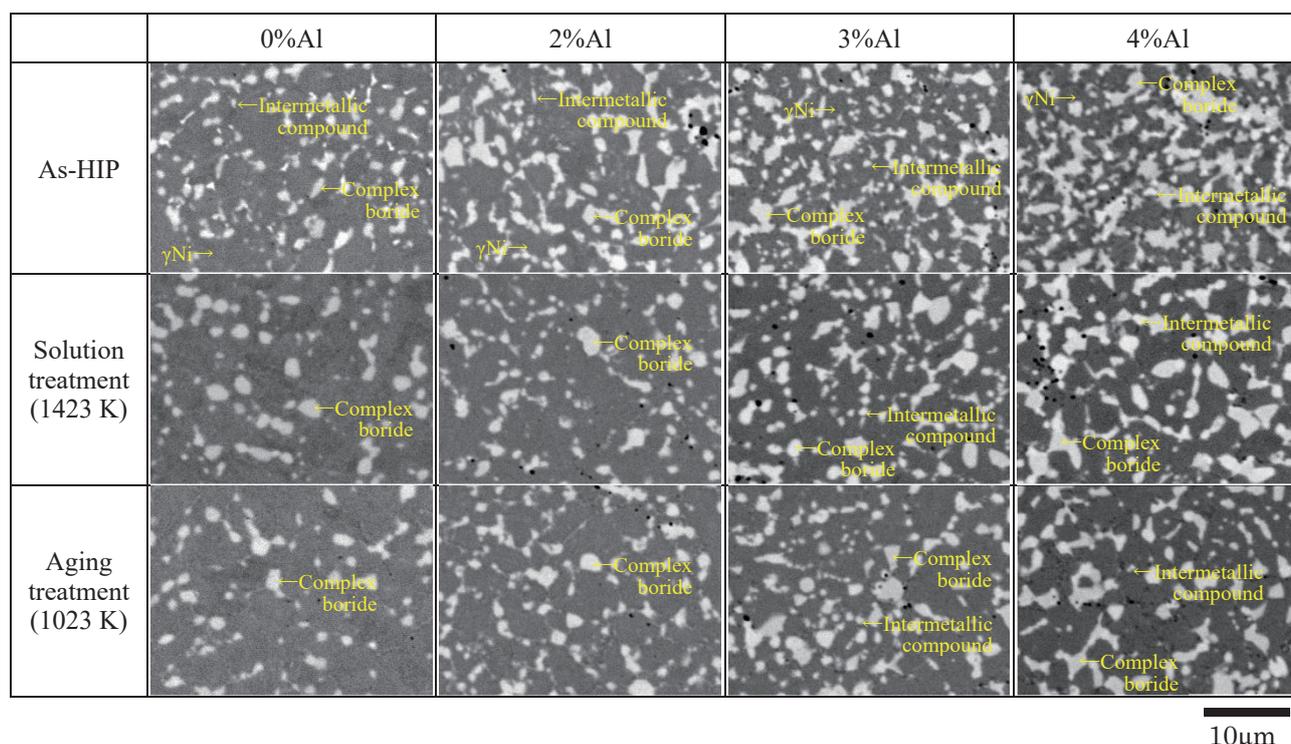


Fig. 4 Back scattered electron images of the HIPed materials with various Al contents and various heat treatment conditions.

#### (1) 0%Al 材

AS 材のミクロ組織にわずかに見られる金属間化合物が ST 材で消失しているが、X 線回折については AS 材と ST 材とも金属間化合物は認められない。すなわち、X 線回折では検出困難な少量の金属間化合物が溶体化処理により固溶することでわずかに軟化したと考えられる。ST 材と AG 材については、X 線回折、ミクロ組織に大きな変化はなく、したがって時効硬化幅も小さいと考えられる。

#### (2) 2%Al 材

AS 材において X 線回折、ミクロ組織ともに見られた金属間化合物が、ST 材では概ね消失しており、これが溶体化処理により 36 HRC まで大幅に軟化した要因と考えられる。しかしながら、大きな時効硬化幅を示した ST 材と AG 材の間に X 線回折、ミクロ組織とも明確な差異は認められない。

また、複硼化物について、0%Al 材は正方晶  $M_3B_2$  型であるのに対し、2%以上の Al 添加材では正方晶  $M_5B_3$  型に変化した。この変化は、 $Mo_2NiB_2$  系サーメットにおいて Cr 添加量の増加により起こる変化であるが<sup>13)</sup>、本実験における Al 添加によっても起こることがわかった。

#### (3) 3% および 4%Al 材

金属間化合物は、ミクロ組織において AS 材から ST 材になることで大きく減少しているが、X 線回折からもわかるとおり溶体化処理後も残存している。すなわち、3%以上の Al 添加により、溶体化温度 (1423 K) における

溶質元素の合計量が  $\gamma$  Ni 相中の固溶限より多くなり、溶体化処理で金属間化合物が固溶しきれなかったと考えられ、これが ST 材の硬さが高止まり (Fig. 1 (b)) した要因と推測される。一方、ST 材と AG 材については 2%Al 材と同様に、時効硬化は認められたものの、X 線回折、ミクロ組織に明確な差異は認められない。

### 3.3 マトリックスおよび複硼化物の成分

Fig. 5 に SEM-EDX によるマトリックス (Fig. 5 (a)) および複硼化物 (Fig. 5 (b)) の分析値を示す。いずれの Al 添加量、熱処理状態においても、Mo 量は粉末成分 (23% (Table 1)) と比較し、マトリックスで低く (5 ~ 18%)、複硼化物で高い (72 ~ 78%)。なお、金属間化合物の Mo 量は粉末成分やマトリックス成分より高く、26 ~ 60% と幅があった。ここで、2%以上の Al 添加で複硼化物の形態が正方晶  $M_3B_2$  型から正方晶  $M_5B_3$  型に変化することが X 線回折からわかったが、両種の複硼化物に大きな成分差はなく、また、0%Al と 2%Al の ST 材の硬さの差が小さいことから、複硼化物の形態変化による硬さへの影響は小さいと考えられる。

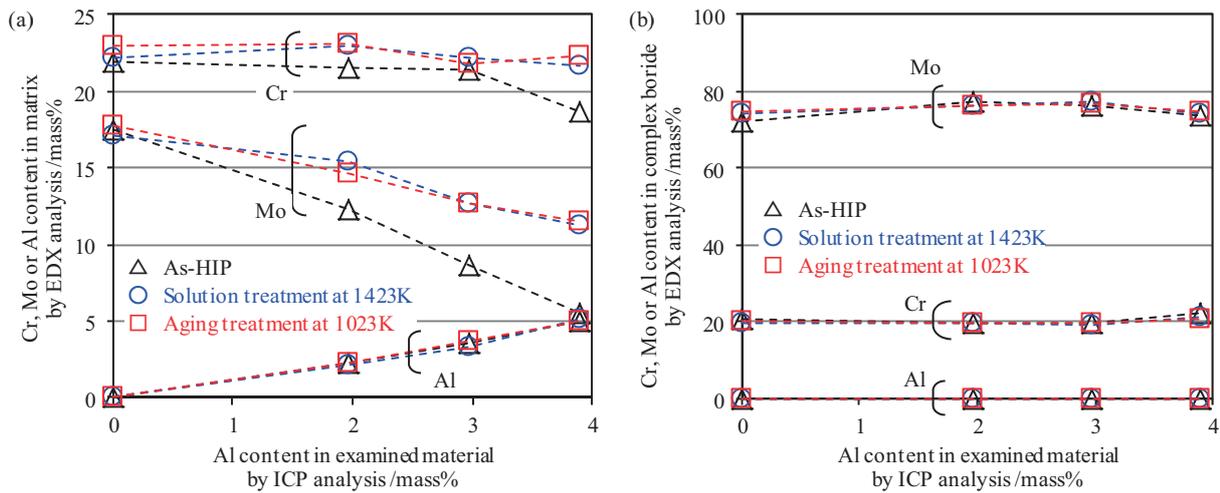


Fig. 5 EDX analysis results of (a) matrix and (b) complex boride.

Alは複硼化物には含有されておらず、複硼化物の他成分への影響も小さい。一方、マトリックスのMo量は、AS材から溶体化処理によりMoを多く含む金属間化合物(26~60%Mo)の全量(2%Al材)もしくは一部(3,4%Al材)が固溶することで増加しているが、Al添加量の増加にともない減少しており、 $\gamma$  Ni相へのAlの固溶がMoの固溶限を減少させ、過剰となったMoが金属間化合物を生成したと考えられる。これが3%以上のAl添加におけるST材の高硬度の要因であると推測される。また、このようなマトリックスのMo量の変化は耐食性にも影響を及ぼすと考えられ、その評価については今後の課題である。

なお、ST材とAG材の比較については、いずれのAl添加量においてもマトリックスおよび複硼化物とも成分に大きな差異は認められない。

### 3.4 TEM観察による時効硬化挙動の解析

ここまでの構成相、マイクロ組織、マトリックスおよび複硼化物成分の調査から、溶体化処理による軟化挙動については金属間化合物の固溶と残存が影響し、Al添加量増加にともなう $\gamma$  Ni相のMo固溶限の減少で概ね説明ができる。一方、時効処理については、これらの調査でいずれのAl添加量でも変化がなく、2%Al以上における硬化挙動に影響する因子が説明できない。そこで、時効処理による硬化が更に微視的な構造変化に起因すると考え、時効処理前後の試験片(1423 KのST材および1023 KのAG材)のTEM観察を行った。

Fig. 6にST材およびAG材のTEM明視野像を示す。2%Al以上のAG材にはST材に見られないサブミクロンの時効析出物が認められ、Al添加量とともに増加している。

さらに、この時効析出物を避けたマトリックスにおける電子線回折パターンをFig. 7に示す。2%AlのAG材および3%,4%AlのST材,AG材には $\gamma$  Ni相と整合する $\gamma'$ 相( $\text{Ni}_3\text{Al}$ )のスポットが認められた。1423 Kでの溶体化処理により強制的に固溶させたMoが1023 Kの時効処理でサブミクロンの時効析出物を生成するとともに、Alを多量に含む $\gamma$  Ni相からNi超合金の強化相として利用される $\gamma'$ 相も生成したと考えられる。これに対し、0%AlにはST材,AG材ともサブミクロンの時効析出物(Fig. 6)および $\gamma'$ 相(Fig. 7)を生成していない。したがって、2%以上のAl添加による時効硬化には、これら2種類の時効析出物が影響していると考えられる。

なお、3%,4%Al材においてはST材にも $\gamma'$ 相が認められていることから(Fig. 7)、これが3%以上のAl添加においてST材が高硬度を示した一因であることも推測され、さらに、時効硬化には $\gamma'$ 相の増加が影響していると推測される。

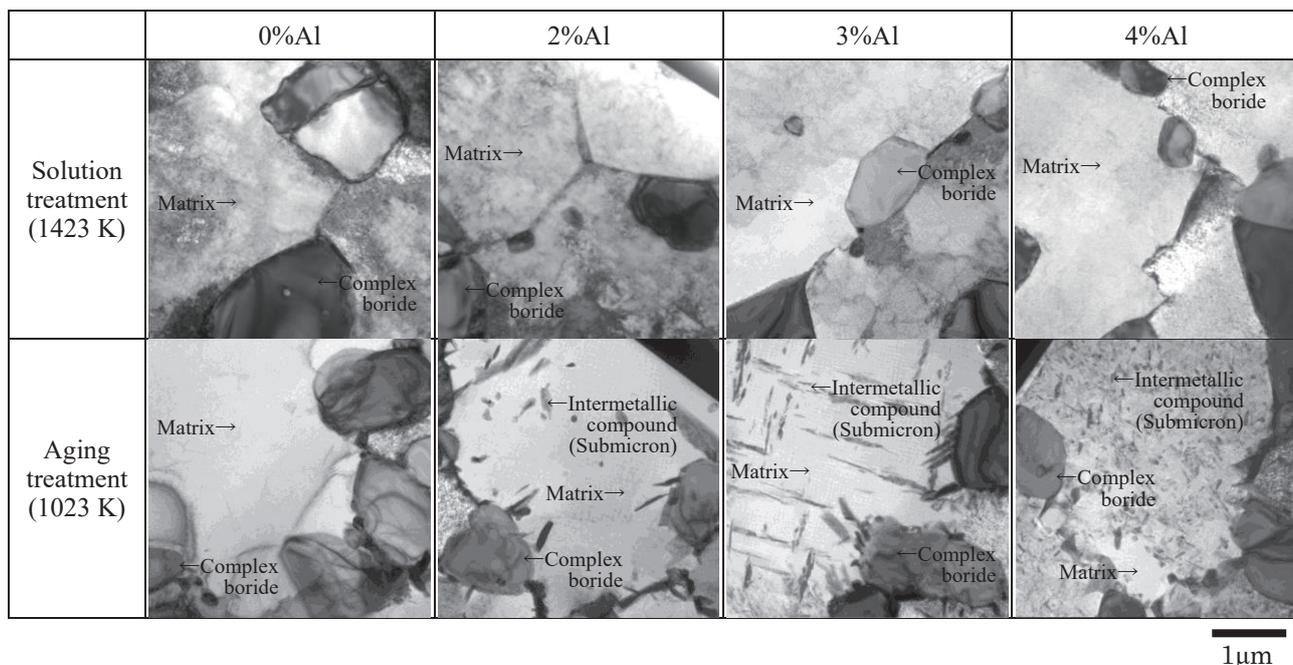


Fig. 6 Bright field images by TEM of the HIPed materials before and after the aging treatment at 1023 K.

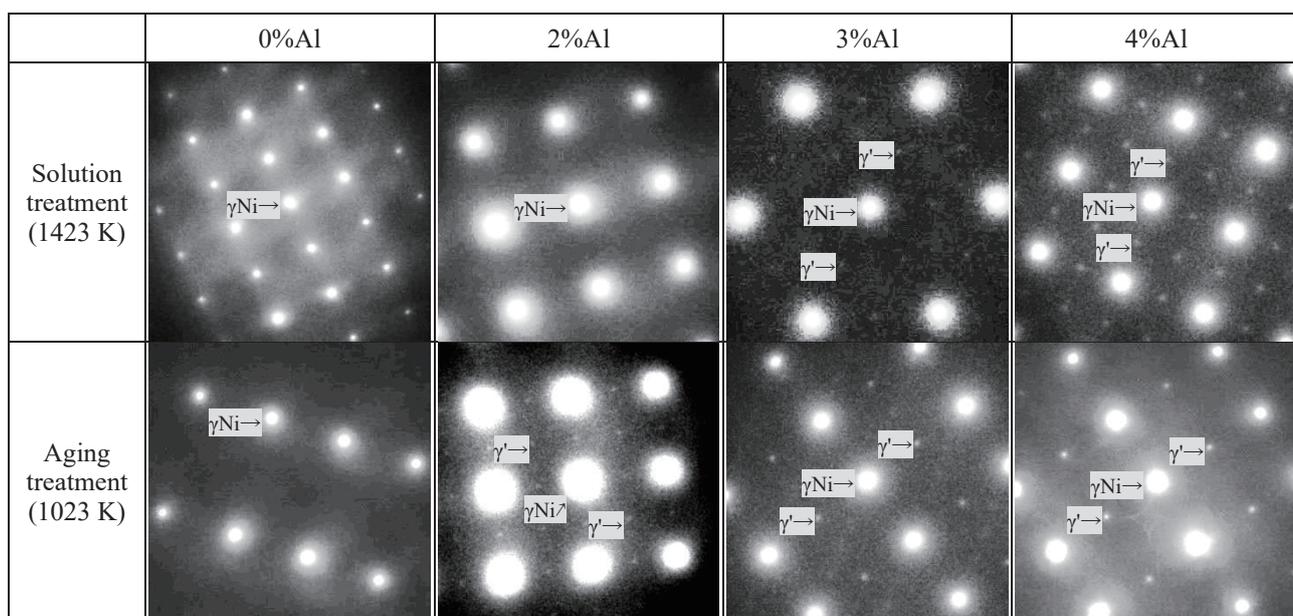


Fig. 7 Electron diffraction patterns of matrix of the HIPed materials before and after the aging treatment at 1023 K.

#### 4. 結言

優れた耐食性、耐摩耗性を有する Ni-Cr-Mo-B 系合金に時効硬化性を付与する目的で 2 ~ 4%Al を添加したガスアトマイズ粉の HIP 成形体を評価した。1423 K の溶体化処理および 1023 K の時効処理による挙動を評価した結果、以下の知見が得られた。

(1) Al を添加することで、溶体化処理による軟化、時効処理による硬化が認められ、2%Al 材にて最も大きい時効硬化幅を示した。この 2%Al 材は溶体化状態で

36 HRC、時効状態で 48 HRC を示し、機械加工性および部品としての耐摩耗性の両立に関し、本実験において最も良好なバランスを有している。

(2) Al 添加材の溶体化処理後の硬さには、Mo を多く含む金属間化合物と  $\gamma'$  相の固溶および残存が影響しており、これらは Al 添加による  $\gamma$  Ni 相中の溶質元素の固溶限減少に起因していると考えられる。

(3) Al 添加材の時効硬化は、サブミクロンの時効析出物と  $\gamma'$  相の生成および増加に起因していると考えられる。

## 参考文献

- 1) 日本弗素樹脂工業会ホームページ (<http://www.jfia.gr.jp/use.html>) など
- 2) 澤田俊之, 柳本勝: 山陽特殊製鋼技報, 16 (2009) 63-70.
- 3) 澤田俊之, 柳本勝: 粉体および粉末冶金, 57 (2010) 758-763.
- 4) 澤田俊之, 柳本勝: 粉体および粉末冶金, 58 (2011) 495-499.
- 5) 澤田俊之, 柳本勝: 粉体および粉末冶金, 59 (2012) 167-172.
- 6) 澤田俊之, 柳本勝: 粉体および粉末冶金, 60 (2013) 209-214.
- 7) 澤田俊之: 粉体および粉末冶金, 62 (2015) 158-166.
- 8) 澤田俊之: 粉体および粉末冶金, 62 (2015) 393-399.
- 9) T. Sawada and K. Yanagimoto: Proceedings of the 2011 International Conference on Hot Isostatic Pressing, (2011) 95-99.
- 10) T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak: Binary Alloy Phase Diagrams 2nd Edition, (1990) 508-510.
- 11) 渡辺力蔵, 九重常男: 鉄と鋼, 61 (1975) 2274-2294.
- 12) T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak: Binary Alloy Phase Diagrams 2nd Edition, (1990) 181-184.
- 13) 駒井正雄, 山崎裕司, 高木研一: 日本金属学会誌, 57 (1993) 813-820.

## ■著者



澤田 俊之