

高硬度高耐食 NiCrMo 合金の金属積層造形体の諸特性

Properties of a NiCrMo Alloy with High Hardness and High Corrosion Resistance Fabricated by Metal Additive Manufacturing

萩谷 透^{*1} 澤田 俊之^{*2}

HAGIYA Toru, SAWADA Toshiyuki

Synopsis: Fluoropolymer components are widely used in automotive, mechanical, and electronic applications due to their low dielectric constant and excellent insulation properties. However, injection molding and extrusion of fluoropolymers generate corrosive hydrogen fluoride gas, which requires molding materials with high wear and corrosion resistance. In this study, metal additive manufacturing was applied to TafAge[®] (Ni-22Cr-16Mo-2Al-1Nb), a high hardness NiCrMo alloy to realize cost reductions and shorter delivery times. We investigated the heat treatment conditions that optimize mechanical properties and corrosion resistance. Direct aging without solution treatment significantly enhances hardness and toughness due to a high-density dislocation network and fine P-phase precipitation. However, corrosion resistance is slightly reduced due to residual solidification segregation. Solution treatment improves the corrosion resistance by eliminating the solidification segregation. We demonstrated that AM application to fluoropolymer molding machine parts is possible by controlling the microstructure of TafAge[®] according to the required properties.

Keywords: NiCrMo alloy; additive manufacturing; hydrofluoric acid corrosion; solidification segregation; P phase

1. 緒言

弗素樹脂は、自動車部品、機械部品、電気・電子部品など幅広い領域で使用されている。特にその低誘電率と優れた絶縁特性から、スマートフォンを代表とする通信機器部品でも使用されており、市場規模が拡大している¹⁾。弗素樹脂部品は、射出成形機や押出成形機によって成形加工されるため、成形機の材料には優れた耐摩耗性が要求される。また、成形加工過程において、熔融した樹脂から弗酸系のガスが発生するため、高レベルの耐食性が必要とされる。

弗酸系のガスに対する優れた耐食性を有する材料として、Alloy C276 (Ni-16Cr-16Mo-4W-5.5Fe)を代表とするNiCrMo合金が知られている。Alloy C276は優れた耐食性を示す一方で、硬さが90HRB程度であり成形機に使用する場合、耐摩耗性が不十分である。耐摩耗性を向上させたNiCrMo合金として、著者らはこれまでに、ガスアトマイズ粉末をHIP焼結することで、微細な複硼化合物を分散させたNiCrMoB合金²⁾および、B無添加で機械加工性を高めたNiCrMo合金^{3, 4)}を報告してきた。B無添加材は、Alお

よびNbを添加することで、 γ' 析出による時効硬化を意図している。しかしこれらのHIP材は、小型品や複雑形状品において、リードタイム、機械加工費、材料歩留まりに課題があり、更なる改善が市場で要求されている。

上記課題を克服する技術として、金属AM(Additive Manufacturing)が近年急速に普及している。代表的な方式の一つであるPBF(Powder Bed Fusion)の金属AMでは、一層ずつ積層した粉末に対して、レーザーまたは電子ビームを照射して熔融凝固させることにより、複雑形状の部品をニアネットシェイプで作製することが可能な技術である。部品製造速度が従来法に比べて低速度であることから小型部品に適用が限定されてしまうが、3次元形状データがあれば必要な部品を迅速に製造できることから、リードタイムの短縮が可能である。また、部品に必要な部分の粉末だけを熔融凝固させるため切削工程の削減が可能であり、機械加工費および材料歩留まりを改善させることが可能である。特にNiCrMo合金のような高単価かつ、加工が難しい材料においては、金属AMによるコストダウン効果は大きいことが期待される。

NiCrMo合金への金属AMの適用は、部品製造プロセス

*1 粉末事業部 粉末技術部 技術2グループ 博士(理学)

*2 研究・開発センター 新商品開発室長 博士(工学)

の革新に寄与する技術であるが、この合金系を弗素樹脂の成形機に適用するにあたり、最適な耐食性および硬度を実現するための組織制御方法に関する知見は少ない。NiCrMoTa合金に対して、金属AMを適用した事例が報告されており、金属積層造形によって導入された高密度の転位が、高硬度化に寄与することが示されている⁵⁾。この文献においては、溶体化なしで直接時効することで高硬度が得られることが示されているが、溶体化および時効した場合の特性については言及されていない。本研究では、溶体化および時効した状態と、溶体化なしで直接時効した状態で硬度および耐食性を比較し、高硬度および高耐食性が得られる組織形態を明らかにすることを目的とした。本報告では、B無添加で造形が比較的容易であることから、 γ' 析出型の当社開発合金であるTafAge[®](Ni-22Cr-16Mo-2Al-1Nb)^{3,4)}を評価材として選定した。

2. 実験方法

Arガスアトマイズ法により、Table 1に示す成分のTafAge[®]粉末を作製し、その後篩を用いて63 μ m以下に分級した。3D造形はEOS社製EOSINT M280を使用し、装置標準パラメータIN718（積層厚さ40 μ m）をベースとして、走査速度および出力を変えたプロセスマップを作成し、適正な造形条件の検討を行った。検討後の造形条件にて、12mm角のブロックおよび57mm \times 12mm \times 12mmの角柱を作製した。角柱については長手方向が水平になるように配置して造形を行った。各種試験片に対して、Table 2に示す熱処理を実施し、溶体化および時効温度の影響を評価した。溶体化温度は、HIP処理材の先行研究⁴⁾と同一の値とし、時効温度に関しても先行研究の650 $^{\circ}$ Cを基準として、600 \sim 750 $^{\circ}$ Cの範囲で変化させた。

12mm角のブロックを水平面で切断し、断面を鏡面研磨した試料に対してXRDの測定を行い、析出物を調査した。XRDの管球にはCu-K α 線を用いた。次に、12mm角のブロックを鉛直面で切断し、同様に研磨した試料に対して、光学顕微鏡でミクロ組織を観察した。析出挙動を評価するために、イオンミリングに研磨後の試料を用いてFE-SEMによる組織観察を行った。さらに、微細な金属間化合物の析出挙動を解析するため、電解研磨法により作製した薄膜を用いてTEM観察を実施し、結晶構造を電子線回折により評価した。ロックウェル硬さの測定は鉛直の切断面にて実施した。熱処理後の57mm \times 12mm \times 12mmの角柱をシャルピー試験片（10R-Cノッチ）に加工後、シャルピー衝撃試験を実施した。耐食性は、塩酸、弗酸の各10mass%水溶液に40 $^{\circ}$ Cで10hr浸漬した後の腐食度を評価した。

Table 1 Chemical composition of the powder used in the current study. All values are given in mass%.

Alloy	Ni	Cr	Mo	Al	Nb
TafAge [®]	Bal.	22	16	2	1

Table 2 Heat treatment conditions in the current study. The data of HIPed specimens were taken from Ref. [4].

Process	Sample Code	Solution Treatment	Aging Treatment
AM	As	—	—
	DA600		600 $^{\circ}$ C \times 16hr, AC
	DA650		650 $^{\circ}$ C \times 16hr, AC
	DA700		700 $^{\circ}$ C \times 16hr, AC
	DA750		750 $^{\circ}$ C \times 16hr, AC
	ST	1150 $^{\circ}$ C \times 4hr, AC	—
	STA600		600 $^{\circ}$ C \times 16hr, AC
	STA650		650 $^{\circ}$ C \times 16hr, AC
	STA700		700 $^{\circ}$ C \times 16hr, AC
	STA750		750 $^{\circ}$ C \times 16hr, AC
HIP ^[4]	HIP650	1150 $^{\circ}$ C \times 4hr, AC	650 $^{\circ}$ C \times 16hr, AC

3. 実験結果および考察

3.1 造形性評価

TafAge[®]の造形性を評価するために、レーザーの走査速度および出力を変化させたプロセスマップを作成した。今回作成したプロセスマップのエネルギー密度範囲は51.7 \sim 85.2[J/mm³]である。Fig. 1に示すように、IN718の装置標準条件にてクラックや目立った空孔もなく、良好な造形性を示すことが分かった。エネルギー密度の最も高い条件(P+15, V-160)ではエネルギー過多による球形の欠陥が目立つが、その他の条件では微細な欠陥が観察されるのみであり、広いエネルギー密度範囲で欠陥の少ない造形

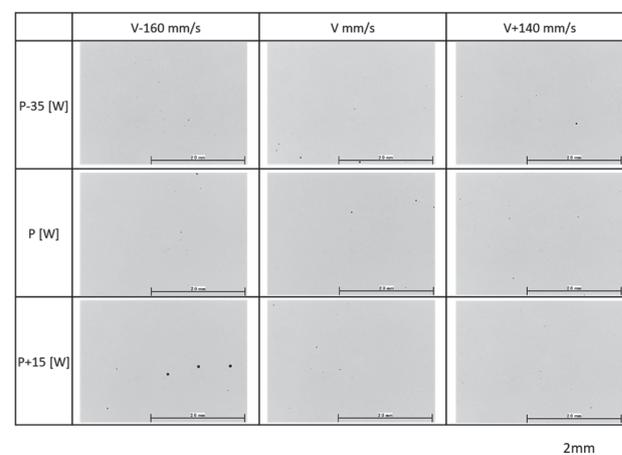


Fig. 1 Process map of laser power and scanning speed, where P and V are the standard power and speed values of IN718 provided by EOS.

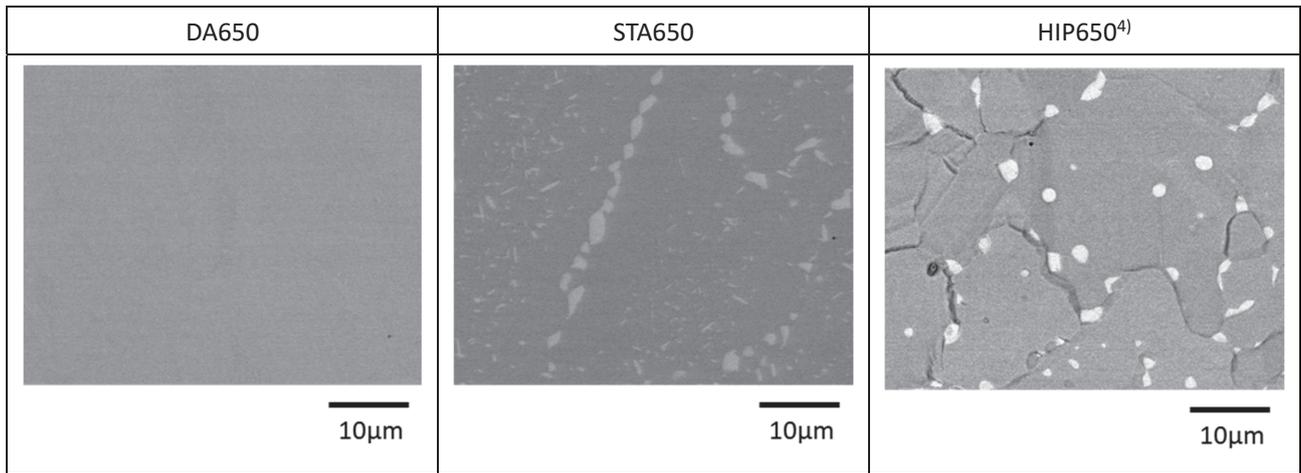


Fig. 2 Backscattered electron images of TafAge®.

が可能である。本検討では、IN718の装置標準条件にて試験片の造形を行い、諸特性を評価した。

3.2ミクロ組織および構成相

Fig. 2にTafAge®の反射電子像を示す。DA650では、HIP材⁴⁾で観察されたようなミクロンオーダーのNi-Mo金属間化合物は観察されず、均一な組織であることが分かった。AMにおいては、急冷凝固により造形が行われるため、上記のNi-Mo金属間化合物の形成が抑制されたと考えられる。一方STA650では、粒界および粒内にNi-Mo金属間化合物が観察されている。粒界のNi-Mo金属間化合物は粒状であるのに対し、粒内の化合物は針状かつ微細であることが分かる。粒内化合物の形態に違いはあるものの、このようなミクロンオーダーのNi-Mo金属間化合物はHIP材においても同様に観察されており、AM材においても溶体化を行うことでHIP材と同様のNi-Mo金属間化合物が析出すると考えられる。

Fig. 3にTafAge®のX線回折パターンを示す。STA650はHIP材と同様にNi-Mo金属間化合物が析出している。一方で、DA650では上記金属間化合物のピークは観察されず、SEM観察の結果とも整合している。しかし、DA650の $2\theta=41-43^\circ$ 、 $45-48^\circ$ の領域に注目すると、バックグラウンドに比べて散乱強度が高くなっており、このこと

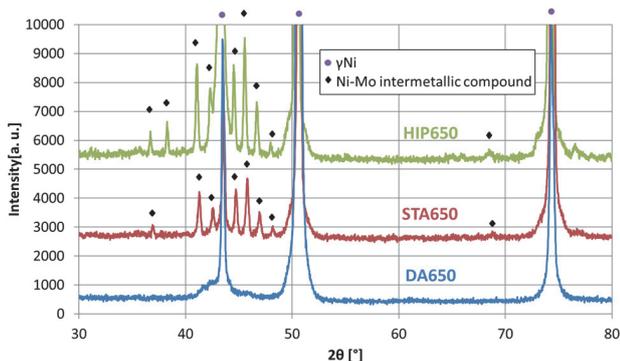


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of TafAge®.

はSEMで観察できるサイズよりも微細なNi-Mo金属間化合物が析出していることを示唆している。この点については、後述のTEM観察において詳細に解析する。

3.3耐食性

Fig. 4に塩酸および弗酸に対する耐食性試験の結果を示す。TafAge®のAM材は、DAおよびSTAのいずれの状態でも、Co基の高耐食性合金であるステライト12相当のHIP材に比べて優れた耐食性を示し、溶製のAlloy C276と概ね同等程度の耐食性を示した。塩酸耐食性については、溶体化の有無に関わらずHIP材と同等程度の腐食度が得られた。弗酸耐食性については、STA650がHIP650とおおよそ同等程度の耐食性を示す一方で、DA650はSTA650に比べると若干耐食性が劣る結果となった。

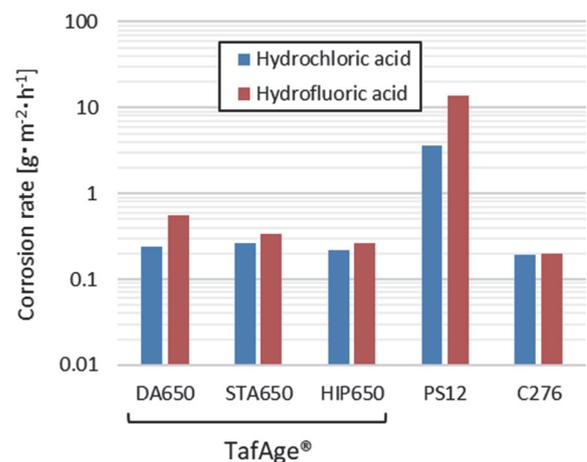


Fig. 4 Corrosion rate of TafAge® for hydrochloric acid and hydrofluoric acid. HIP sintered Stellite 12 equivalent (PS12) and Alloy C276 are compared with TafAge®.

溶体化の有無による腐食形態の違いを調査するために、弗酸腐食試験後の試験片表面のSEM観察を行った。観察結果をFig. 5に示す。STA650の試料においては、粒界およびNi-Mo金属間化合物の周りで腐食が進行しており、この腐食形態はHIP材で報告されていた結果⁴⁾と同様の傾向

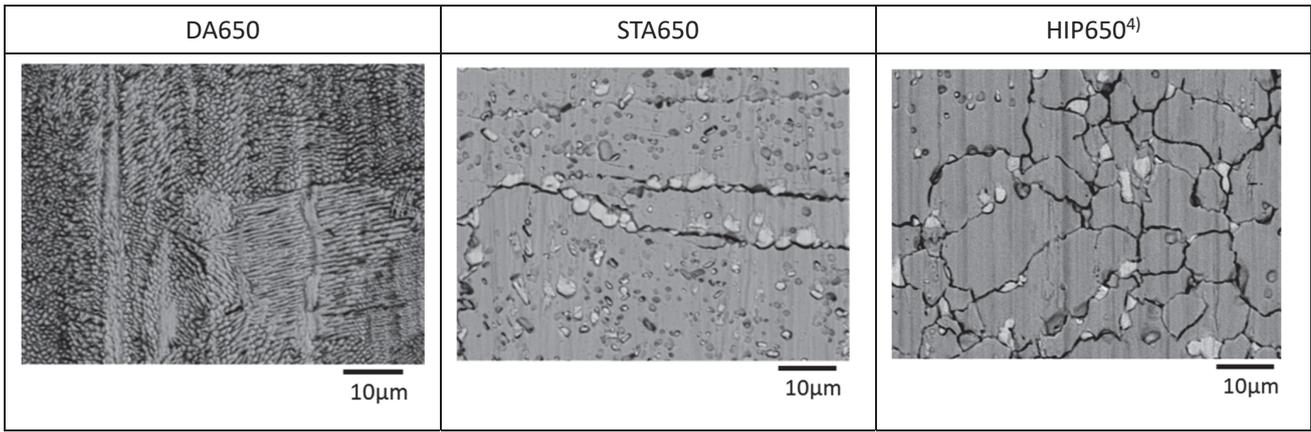


Fig. 5 Backscattered electron image of TafAge® after the hydrofluoric acid corrosion test.

である。一方DA650の試料では、Ni-Mo金属間化合物はないが、全面で腐食が起きている。腐食はデンドライトやセルなどの凝固組織に沿って発生しており、凝固による微細な成分偏析が腐食の要因であることが明らかとなった。DA650の試料は、Ni-Mo金属間化合物がない点において耐食性に有利と考えられるが、微細な凝固偏析が耐食性を低下させるため、結果的に溶体化した試料の方が僅かに優れた弗酸耐食性を示したと考えられる。

3.4機械的特性

Fig. 6に硬さの測定結果を示す。TafAge®の造形ままの硬度は32.8HRCであるが、溶体化により29.1HRCまで軟化する。これは、溶体化により組織が粗大化し、また、転位が解放されたことが原因であると推察される。時効温度の上昇に伴い時効硬さも増加しており、溶体化した試料の場合、標準的な条件である650℃で時効することで、38.8HRCまで硬化させることができる。この硬度は、従来のHIP材と同等程度の値である。また、直接時効の試料は初期硬さが高だけでなく、時効による硬化幅も大きく650℃で45.3HRCとなっており、溶体化を省略することで大幅に硬度が上昇することが明らかとなった。Alloy C276の90HRBと比較し、TafAge®のAM材は著しく高硬

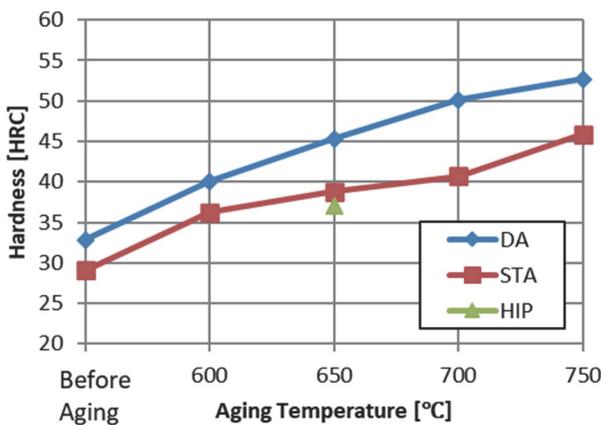


Fig. 6 Aging hardness of TafAge®.

度を有するNiCrMo合金である。

Fig. 7にシャルピー衝撃値の測定結果を示す。AM材は、HIP材に比べて優れた強度-靱性バランスを示すことが分かる。特に、DAの試料は他試料に比べて硬さが向上しただけでなく、靱性も大幅に改善されている。DAの試料は、破壊起点となり得るミクロンオーダーのNi-Mo金属間化合物が存在しないため、靱性が向上したと考えられる。

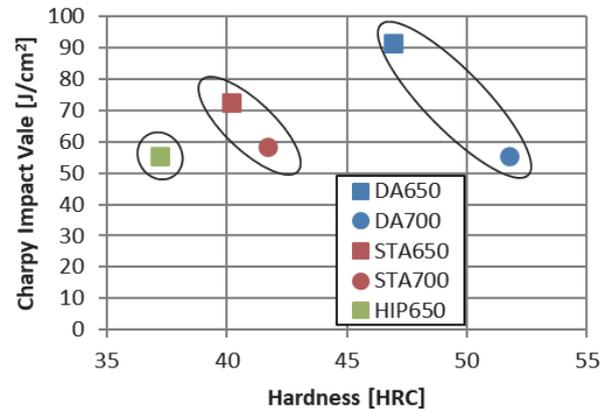


Fig. 7 Charpy impact values of TafAge®. The notch shape is 10R-C.

3.5直接時効による高硬度化原理の考察

直接時効による高硬度化の原理を明らかにするために、TEM観察を行った。Fig. 8(a)にDA650におけるマトリクスの電子線回折の結果を示す。γ'相の回折パターンが観察されており、先行研究^{3,4)}と同様に強化相としてγ'相が析出していることが確認された。また、STA650に対しても同様にγ'相の回折パターンが観察された。Fig. 8(b)にEDSマッピングの結果を示す。TafAge®はNbを添加しているため、γ''相(Ni₃Nb)が析出する可能性も考えられるが、EDSマッピングではNbの濃化は観察されず、析出強化相はγ'相であることが分かった。DA650とSTA650のγ'相のサイズや量には大きな差異は観察されなかったことから、直接時効による高硬度化の要因はγ'相の析出形態の違いによるものではないと考えられる。

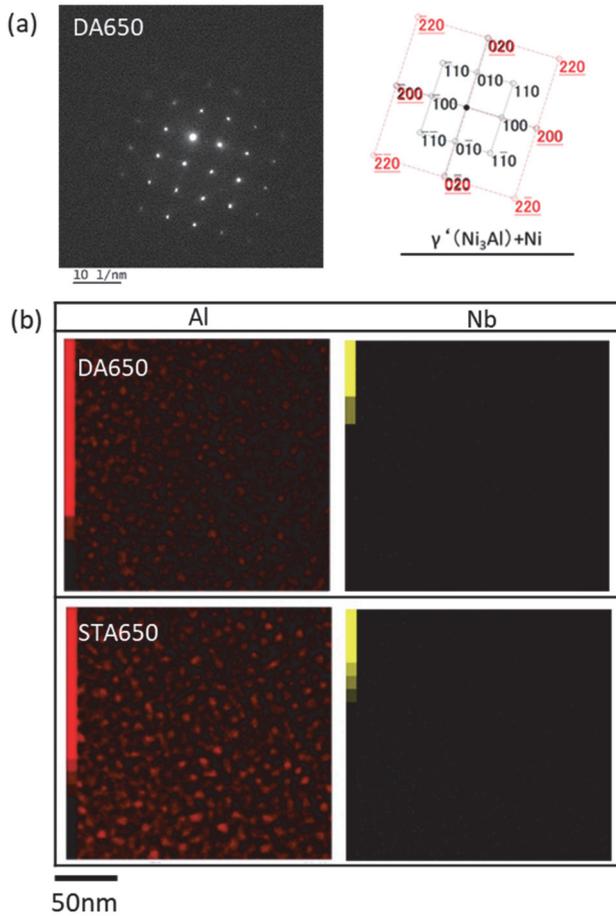


Fig. 8 (a) Electron diffraction patterns of DA650.
(b) EDS mapping of DA650 and STA650 for Al and Nb.

Fig. 9に凝固偏析部のTEM観察結果を示す。DA650では凝固偏析部において、転位セルが形成されており、著しく高い転位密度となっている。このような転位セルはSTA650では観察されておらず、AM特有の急冷プロセスにより高密度の転位が形成されたと考えられる。この直接時効材における高転位密度は、NiCrMoTa合金のAM材⁵⁾においても観察されており、直接時効による高硬度化の要因の一つであると考えられる。

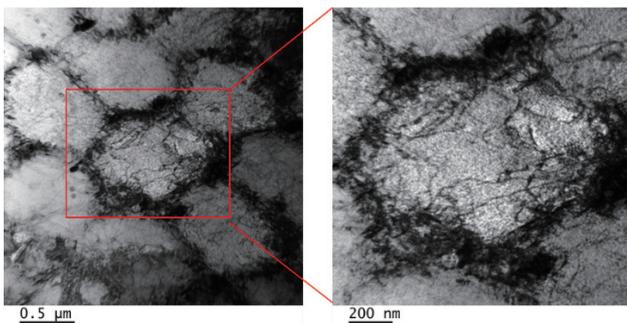


Fig. 9 Dislocation cell in DA650.

次にFig. 10にNi-Mo金属間化合物の観察結果を示す。STA650においては、SEM観察においても確認されたように、数 μm のNi-Mo金属間化合物が観察された。電子線回折による解析の結果、金属間化合物はP相

($\text{Cr}_9\text{Mo}_{21}\text{Ni}_{20}$)であると同定された。また、数 μm のP相に加えて、400-600nm程度の微細なP相も析出しており、これは650 $^{\circ}\text{C}$ で時効した際に析出した金属間化合物であると考えられる。DA650においても同様にP相が観察されたが、析出物のサイズは50-100nmとSTA650と比較して著しく微細であり、かつ、凝固偏析部(Fig. 10の右上図)に析出物が局在している。凝固偏析による溶質偏析部から時効により優先的にP相が析出したと考えられ、AMによる急冷凝固プロセスによって生じる特有の析出形態である。上記の微細なP相の析出物が、直接時効による高硬度化の主な要因になったと解釈した。

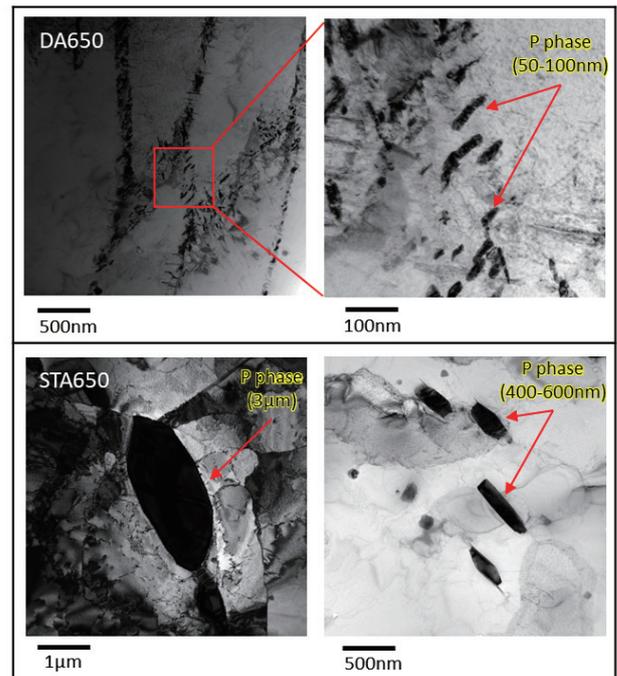


Fig. 10 Ni-Mo intermetallic compound observed in DA650 and STA650.

4. 結言

弗素樹脂成形機向けの高耐食NiCrMo合金であるTafAge[®]にAMを適用し、機械的特性および耐食性に与える熱処理条件の影響を評価した。溶体化を省略し直接時効することで、ミクロンオーダーのNi-Mo金属間化合物の析出を抑制し、高転位密度かつ微細なP相のみが析出した組織を得ることができる。これらの組織制御により、従来のHIP材に比べて大幅に高硬度・高靱性化できることが明らかとなった。

一方で、直接時効した組織では微細な凝固偏析が残存しており、凝固偏析部に沿って腐食が進行していた。したがって機械的特性よりも耐食性を優先する場合には、溶体化によって成分偏析を解消することが有効であることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 日本弗素樹脂工業会のHPの統計 (URL : <http://www.jfia.gr.jp/data01.html>).
- 2) 澤田 俊之, 柳本 勝 : 山陽特殊製鋼技報 16(2009) 1 63-70.
- 3) 廣野 友紀, 三浦 滉大, 澤田 俊之 : 山陽特殊製鋼技報 27(2020)1 75-81.
- 4) 廣野 友紀, 三浦 滉大, 澤田 俊之 : 粉体粉末冶金協会講演概要集 8-4A (2021, 秋季)
- 5) 太期 雄三, 桑原 孝介, 牛 晶, 菅原 克生 : プロテリアル技報 38(2023) 30-37.

■ 著者



萩谷 透



澤田 俊之