

Al、Ti、Nb 添加した Ni-Cr-Mo 系ガスアトマイズ粉末の時効硬化挙動

Age Hardening Behavior of Ni-Cr-Mo Gas Atomized Powders with Al, Ti and Nb Addition

廣野 友紀*¹ 三浦 滉大*¹ 澤田 俊之*²

HIRONO Tomoki, MIURA Kodai and SAWADA Toshiyuki

Synopsis: High corrosion resistance and high wear resistance are required for screws and cylinders of plastic injection molding and extrusion molding machines. Ni-Cr-Mo-B alloy PM materials consolidated by HIP process show high wear resistance attributed to dispersion of hard borides. It has been reported that the materials achieve excellent performance for these parts. The borides precipitate by high temperature holding during HIP process and do not form solid solution even after solution treatment. This is considered to be caused by the extremely small solid solubility limit of B, which is the boride forming element, in the Ni-based matrix. Therefore, the PM materials are impossible to soften by solution treatment or to harden by aging treatment. Also, the PM materials must be machined with high hardness for screws and cylinders.

In this study, for the purpose of giving Ni-Cr-Mo alloy age hardenability, gas atomized powders of Ni-Cr-Mo alloy with Al, Ti and Nb were evaluated. Because the solid solubility limits of Al, Ti, and Nb in the Ni-based matrix greatly change with temperature, it is expected that hardness of these powders is changeable by solution and aging treatments.

Ni-Cr-Mo alloy powders with 3%Al, 2%Al-1%Ti and 2%Al-1%Nb were produced by gas atomization, followed by solution treatment at 1473 K and aging treatment at 1073 K. As a result, the powder with 2%Al-1%Nb showed the largest age-hardening-effect. It was found that the large age-hardening-effect was caused by precipitations of γ' phase and Ni-Mo rich intermetallic compound.

Keywords: nickel-chromium-molybdenum; wear resistance; solubility limit; aging treatment; hardness; machinability.

1. 緒言

自動車部品、機械部品、電気・電子部品のような工業用途として、汎用プラスチックに比べ機械的強度や耐熱性を向上させたエンジニアプラスチック（以下、エンブラと記す）が使用されている。それらは、射出成形機や押出成形機によって成形加工される。そのため、これらの成形機に使用されているスクリューやシリンダには、加工するエンブラに対する耐摩耗性が要求される。また、成形加工過程において、熔融したエンブラから発生する腐食性ガスに対する耐食性も要求される。

最近では高機能を付与することを目的として、ガラス繊維やフェライト粒子などを添加したエンブラが多く用いられるようになった。また、産業技術の急速な発展に伴い、成型機の高速度化などにより、これまで以上に高温、強腐食

となる厳しい加工環境下でエンブラが加工成形されるようになった。そのため、従来成形機用の部品に使用されていた冷間工具鋼では、要求される耐摩耗性や耐食性が十分とはいえなくなり、更なる改善が強く望まれている。

これら要求に対し、著者らはこれまでに、ガスアトマイズ粉末を焼結することで、微細な複硼化物を分散させたNi-Cr-Mo-B系粉末冶金材を開発してきた^{1,2)}。このB含有材は、硬質な複硼化物を微細分散させることで硬さおよび耐摩耗性を改善している。更に、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。

しかしながら、このB含有材は、固化成形中に高温保持されることで複硼化物が析出し、その後の高温での溶体化処理でも消失しないため、硬さが低減できない。これにより、各種部材として用いられる高硬度状態で機械加工を行

*1 粉末事業部 粉末技術部 技術3グループ

*2 粉末事業部 粉末技術部 技術3グループ長、博士（工学）

うことになる。複硼化物が溶体化処理でも消失しない理由は、マトリックスである γ Ni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ことにあると考えられ、B含有材では硬さ制御の難しさから、機械加工が困難となる。

本研究では、Bの代替として、 γ Niへの温度に対する固溶限の変化が大きいAl, Ti, Nbを添加することにより、溶体化状態で硬さが低く、その後に時効処理を加えることで硬化粒子^{3,4)}の析出による硬化を狙うこととした。これにより機械加工性と高い使用硬度を両立出来る材料の開発を目的とした。本検討では、Al, Ti, Nb添加したNi-Cr-Mo系ガスマイズ合金粉末の時効硬化挙動について調査した結果を報告する。

2. 合金設計

2.1 硬化粒子析出のための添加元素検討

Fig. 1にBおよび本検討における添加元素であるAl, Ti, NbとNiとの各二元状態図を示す⁵⁾。上述したように、Ni-Cr-Mo-B系合金は複硼化物が形成されることで、高硬度化し、優れた耐摩耗性を示すが、固化成形後に溶体化処理を行っても、硬さを低減出来ない。これは、 γ Niに対するBの固溶限が著しく小さい (Fig.1(a)) ことが原因であり、Bを使用する限りはこの問題を解決出来ないと考え、Bをフリー化させる必要があると判断した。

Bフリー化により、溶体化状態の硬さは低くなると考えられるが、硬さの主要因であった複硼化物が形成されないため、材料として使用する際に高硬度を得ることが困難になる。そのため本研究では、硬化粒子を時効析出させることで高硬度化を狙った。溶体化時に γ Niに十分に固溶し、適切な温度での時効処理により硬化粒子が析出する元素として、Al, Ti, Nb (Fig.1(b)(c)(d)) に着目した。

Ni超合金は、 γ' であるNi₃Alを基本型としたL₁₂型fcc規則構造の金属間化合物相が析出することで強化される。ま

た、TiやNbはAlと置換し、 γ' を固溶強化する⁶⁻⁸⁾。Table 1にFig.1から読み取った γ Niに対する各温度におけるAl, Ti, Nbの固溶限量を示す。 γ Niに対する各元素の固溶限量は、溶体化処理を想定した1473 Kにおいて、Al : 9%、Ti : 11%、Nb : 18%であり、ほぼ固溶しないBと比較し十分に大きいことがわかった。更に、時効処理を想定した1023 Kでの γ Niに対する各元素の固溶限量は、Al : 6%、Ti : 8%、Nb : 11%となり、1473 Kと1023 Kの固溶限量の差が大きいこともわかった。

これらから、Al, Ti, Nbの添加は、硬化粒子を析出させる可能性があると考えた。

Table1 Solubility limits of Al, Ti and Nb to γ Ni at solution and aging temperatures. (mass%)

Temperature	Al	Ti	Nb
1473 K	9	11	18
1023 K	6	8	11

2.2 添加元素量検討の予備実験

溶体化状態で硬さが低く、その後の時効処理により大きな硬化幅を有する、「機械加工性」と「高い使用硬度」を両立出来る材料として、溶体化時300HV以下（十分に加工可能な硬さ）、時効後400HV以上（スクリューやシリンダに使用可能な硬さ）を目標値と設定した。

まず、予備実験として窒素ガスマイズ法により作製したNi-22%Cr-16%Mo-2%Al合金粉末（以降、2Alと表記する）の時効前後のピッカース硬さを測定した結果、時効前は210HVと機械加工性に優れる低硬度が得られたが、時効後は310HVと硬さが不足した (Fig.2)。なお、溶体化、時効条件については、次章3と同様に実施した。

そこで、更なる時効後の硬さ向上を狙って、1%のAl, Ti, Nbを追加添加することとした。

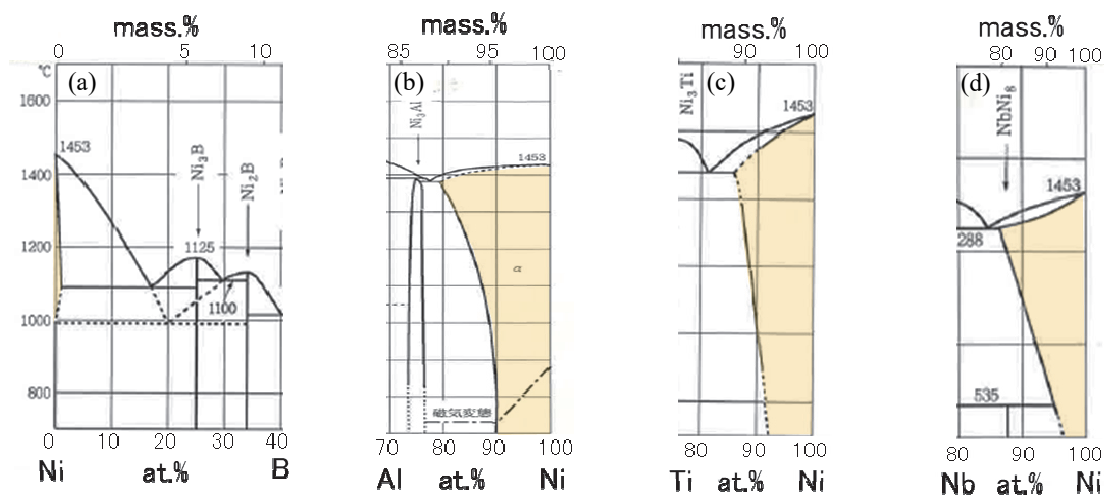


Fig.1 Binary phase diagrams.((a)B-Ni,(b)Al-Ni,(c)Ti-Ni,(d)Nb-Ni)⁵⁾

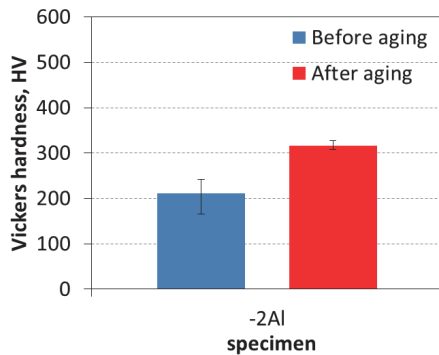


Fig. 2 Vickers hardness of 2Al powder.

3. 実験方法

予備実験と同様に、窒素ガスアトマイズ法によりNi-22%Cr-16%Mo-3%Al、Ni-22%Cr-16%Mo-2%Al-1%Ti、Ni-22%Cr-16%Mo-2%Al-1%Nb合金粉末を作製した。これら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 2 に示す。以下では、供試材の試料名を、添加したAl、Ti、Nb量に従い、3%Alは3Al、2%Al-1%Tiは2Al1Ti、2%Al-1%Nbは2Al1Nbと表記する。

これら粉末を150 μ m以下に分級した後、石英管に真空封入し、1473 K-7.2 ks (空冷) の溶体化処理を行なった。更に、石英管から取り出した溶体化処理後の粉末に、真空中で1023 K-57.6 ks (空冷) の時効処理を行なった。

これら時効前 (溶体化処理後) および時効後の粉末について、ピッカース硬さを0.98 Nで測定し (n=10平均)、時効硬化性を評価した。また、X線回折により構成相の結晶構造を評価し、フラットミリングした研磨試料を用いた断面SEM観察を行い、各相の分散状態や成分を評価した。さらに、微細な時効析出物の生成挙動を解析するため、FIB装置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。

Table 2 Chemical compositions of tested powders in mass%.

	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	Nb
3Al	Bal.	21.80	15.96	2.93	—	—
2Al1Ti	Bal.	21.91	15.95	1.94	1.02	—
2Al1Nb	Bal.	21.98	16.04	1.94	—	0.99

4. 実験結果および考察

4.1 ピッカース硬さによる時効前後の硬化性評価

Fig. 3に時効前後の粉末のピッカース硬さを示す。2Alでは時効後の硬さが目標硬さ400HVに及ばなかったが、Al添加量を増加させた3Alでは、時効後450HVと目標硬さを上回った。3Alの一部を他元素で置換した2Al1Tiと2Al1Nbに関しても時効後、500HVおよび460HVと目標硬さを上回った。

一方、時効前の硬さにおいては、3Alは390HV、2Al1Tiは380HVとなり、どちらも目標硬さ上限300HVを超え、時効前に既に硬化した状態であった。しかしながら、2Al1Nbに関しては、240HVと十分に低硬度を示すことがわかった。

以上の結果から、Ni-Cr-Mo系アトマイズ粉末へのAl、Ti、Nbの添加により、時効硬化幅が変化し、主に機械加工を実施する溶体化状態で硬さが低く、その後の時効処理により大きな硬化幅を有する2Al1Nbが、機械加工性と高い使用硬度の両立に有効であると考えられた。

続いて、これら時効処理前後の粉末の組織構造をX線回折、断面SEM観察、TEM観察により評価した。

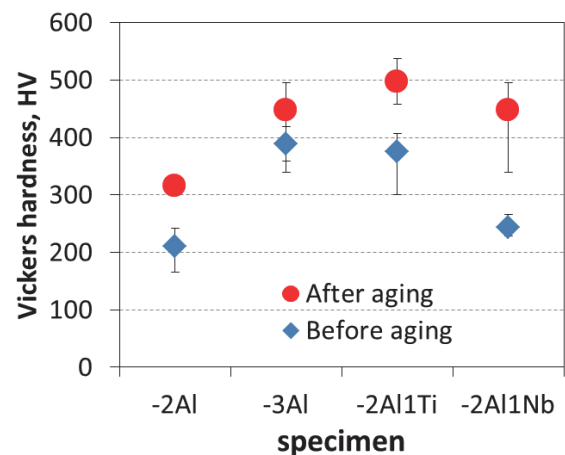


Fig. 3 Vickers hardness of tested powders.

4.2 X線回折による構成相の同定

Fig. 4にX線回折の結果を示す。全ての粉末において、時効前の構成相は γ NiおよびNi-Mo金属間化合物の2相であった (Fig. 4(a)-(c))。時効後には、全ての粉末において、時効前に確認された γ NiおよびNi-Mo金属間化合物に加え、ピーク位置が異なる新たなNi-Mo金属間化合物を確認した (Fig. 4(d)-(f))。X線回折において、時効前後のNi-Mo金属間化合物の結晶構造の同定は出来なかったが、識別のため、時効前のNi-Mo金属間化合物をNi-Mo金属間化合物A、時効処理より生成したNi-Mo金属間化合物をNi-Mo金属間化合物Bと定義する。

時効前に生成が認められたNi-Mo金属間化合物Aは、1473 Kの溶体化処理において、 γ Ni中への固溶元素であるCr、Mo、Al、Ti、Nbの合計量が γ Ni中への固溶限を超えたため、形成されたと推察される。このNi-Mo金属間化合物Aに着目すると、2Al1Nbは他の2粉末と比較して、時効前のX線回折ピーク強度が明らかに低いことがわかった。

このことから、合金設計時に想定していた通り、Table 1に示したAl、Ti、Nbの γ Niへの1473 Kにおける固溶限の大きさがNi-Mo金属間化合物Aの形成量に影響していると考えられる。すなわち、それら3元素の中で、最も γ Niへの固溶限が大きいNbを添加した2Al1Nbは、他の2粉末よ

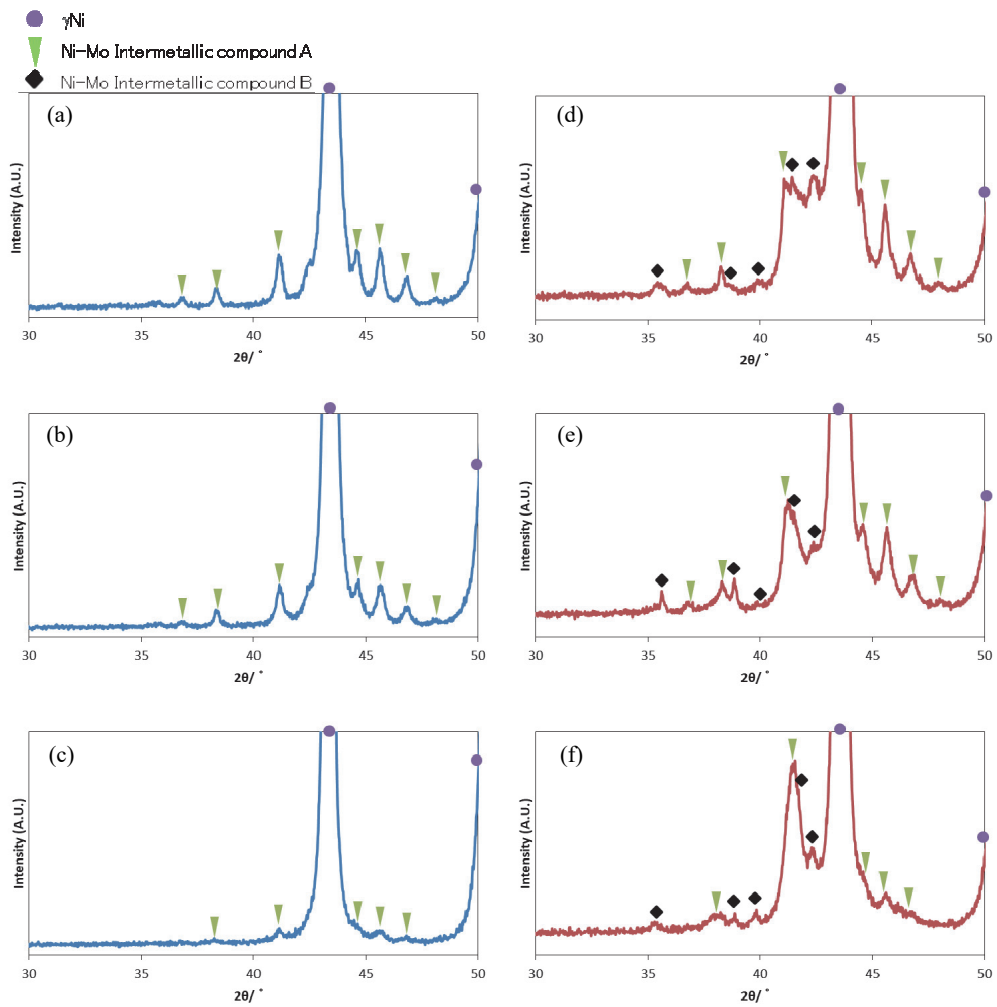


Fig.4 X-ray diffraction patterns of tested powders (a)-(c) before and (d)-(f) after aging treatment : (a),(d)3Al, (b),(e)2Al1Ti and (c),(f)2Al1Nb.

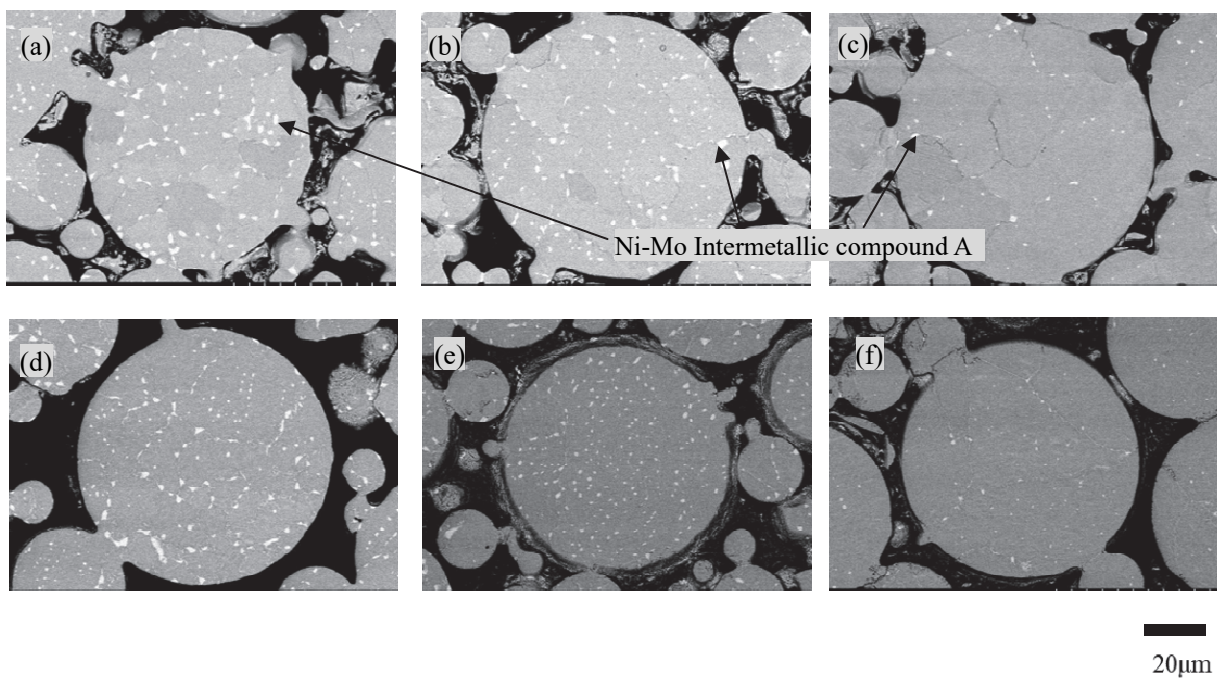


Fig.5 Cross-sectional back scattered electron images with low magnification of tested powders (a)-(c) before and (d)-(f) after aging treatment : (a),(d)3Al, (b),(e)2Al1Ti and (c),(f)2Al1Nb.

りも γ Ni中への固溶限が大きく、 γ Ni中に固溶元素を維持しやすいため、Ni-Mo金属間化合物AのX線回折ピーク強度が低い、つまりNi-Mo金属間化合物Aの形成量が少なかったと考えられる。

4.3 断面SEMによる析出物の観察

Fig.5に試料粉末断面の低倍でのSEM観察写真（反射電子像）を示す。粉末断面は、フラットミリングにより仕上げた。時効前後において、全ての粉末で、マトリックスとは異なる白色で識別できる相（以下、白色相と記す）が確認された。また、この白色相の形成量は明らかに時効前後

とも2Al1Nbで最も少ないことがわかった。

Fig.6に試料粉末断面の高倍でのSEM観察写真（反射電子像）を示す。全ての粉末において、時効後の白色相は、2つに大別できることがわかった。一つは時効前から粒界に数 μ mサイズの粒状に析出していた白色相（Fig.6(a)-(c)）、他の一つは時効後に新たに粒内に板状に析出した白色相である（Fig.6(d)-(f)）。

これらの観察結果から、X線回折（Fig.4）において認められたNi-Mo金属間化合物Aは粒界に析出している粒状の白色相であり、Ni-Mo金属間化合物Bは粒内に析出している板状の白色相に相当すると考える。

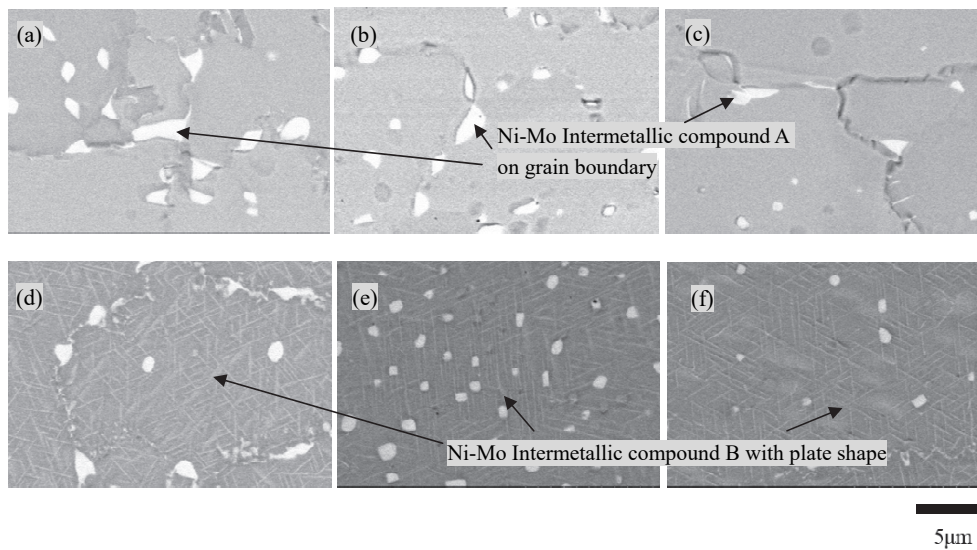


Fig.6 Cross-sectional back scattered electron images with high magnification of tested powders (a)-(c) before and (d)-(f) after aging treatment : (a),(d)3Al, (b),(e)2Al1Ti and (c),(f)2Al1Nb.

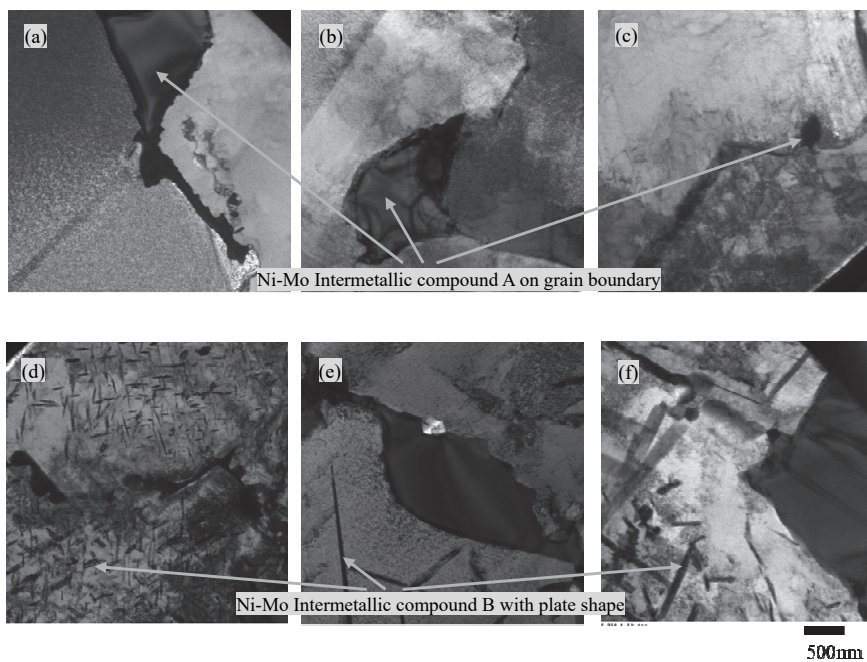


Fig.7 Bright field images of tested powders (a)-(c) before and (d)-(f) after aging treatment : (a),(d)3Al, (b),(e)2Al1Ti and (c),(f)2Al1Nb.

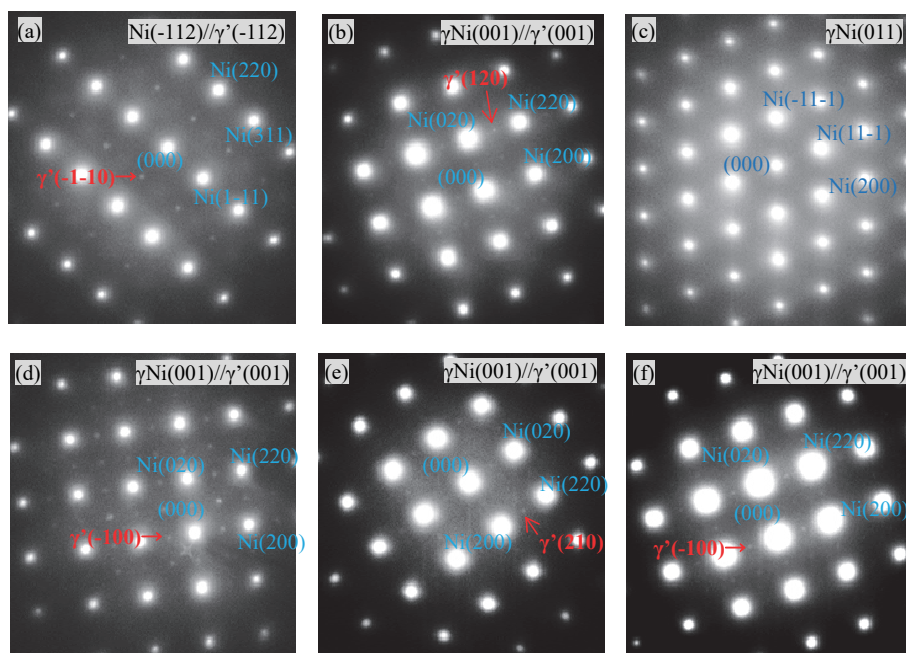


Fig.8 Electron diffraction images of tested powders (a)-(c) before and (d)-(f) after aging treatment : (a),(d)3Al, (b),(e)2Al1Ti and (c),(f)2Al1Nb.

4.4 TEMによる微細な時効析出物の生成挙動の解析

Fig.7に時効前後のTEM観察結果（明視野像）を示す。全ての粉末において時効後に析出した板状の白色相であるNi-Mo金属間化合物Bは、数十nm幅の微小な大きさであった（Fig.7(d)-(f)）。Ni-Mo金属間化合物Bは、溶体化時にはなく、時効後に析出していたことから、両温度における溶質元素の固溶限の差により生成したと考える。

Fig.8に時効前後のマトリックス部の電子線回折像を示す。TEM観察（明視野）において γ' の存在をコントラストから特定出来なかったため、電子線回折像を確認した。3Al、2Al1Tiは時効前および後ともに、強度の強い γ Niの

Table 3 Phase compositions of before and after aging treatment by EDS analysis with TEM. (mass%)

	3Al	Al	Cr	Ni	Mo
Before aging	Matrix	2	20	61	17
	Ni-Mo Intermetallic compound A	0	22	26	52
After aging	Matrix	2	18	66	14
	Ni-Mo Intermetallic compound A	0	23	23	50
	Ni-Mo Intermetallic compound B	1	24	30	46

Table 4 Phase compositions of before and after aging treatment by EDS analysis with TEM. (mass%)

	2Al1Ti	Al	Ti	Cr	Ni	Mo
Before aging	Matrix	1	1	20	59	19
	Ni-Mo Intermetallic compound A	0	0	22	28	50
After aging	Matrix	2	1	17	65	15
	Ni-Mo Intermetallic compound A	0	0	21	27	51
	Ni-Mo Intermetallic compound B	1	0	21	28	50

Table 5 Phase compositions of before and after aging treatment by EDS analysis with TEM. (mass%)

	2Al1Nb	Al	Nb	Cr	Ni	Mo
Before aging	Matrix	1	1	20	57	20
	Ni-Mo Intermetallic compound A	0	0	23	29	47
After aging	Matrix	1	1	21	61	16
	Ni-Mo Intermetallic compound A	0	1	20	29	49
	Ni-Mo Intermetallic compound B	0	0	26	28	45

スポットの間に強度の弱い γ' のスポットが確認出来た。一方、2Al1Nbは時効前において、 γ Niのスポットのみであったが、時効後はそれに加え、新たに γ' のスポットも確認された。このように、3Al、2Al1Tiは時効前後、2Al1Nbは時効後のみ γ' が生成していた。

また、Table 3~5に全ての粉末についてのマトリックス、Ni-Mo金属間化合物AおよびBのEDS分析結果を示す。いずれの粉末においても、時効後のマトリックスのMo含有量は、時効前と比較して、3~4%程度低下していた。これは、時効により、マトリックスに比べてMo濃度の高いNi-Mo金属間化合物Bが析出したためと考える。なお、Moは還元性酸に対する耐食性を改善する元素である。この時効によるマトリックス組成の変化が耐食性に及ぼす影響は今後の検討課題である。

4.5 時効前後の硬さ変化挙動の推察

2Al1Nbは時効前の硬さが240HVと最も低く、目標を満たした。一方、3Al、2Al1Tiは390HV、380HVとなり、どちらも目標硬さ上限300HVを超え、時効前に既に硬化した状態であった。これは、2Al1Nbは時効前にNi-Mo金属間化合物Aの析出量が少なく、 γ' が析出していなかったことが要因であると考えられる。一方、3Al、2Al1Tiは2Al1Nbと比較し、Ni-Mo金属間化合物Aの析出量が多く、時効前から既に γ' も析出していたことが時効前から硬い要因であると考えられる。

全ての粉末で時効後において目標硬さ400HVを上回った。2Al1NbはNi-Mo金属間化合物B及び γ' が析出したことが、3Al、2Al1Tiは、Ni-Mo金属間化合物Bの析出と時

効に伴う γ' の析出量の増加が要因であると考える。

5. まとめ

機械加工性と高い使用硬度を両立出来る材料の開発を目的として、Al、Ti、Nbを添加したNi-Cr-Mo系ガスアトマイズ粉末を作製した。1473 Kの溶体化処理および1023 Kの時効処理を行い硬さと組織の評価を行った結果、下記の時効硬化挙動を示すことがわかった。

- (1) 全ての粉末は時効後において、目標硬さ400HVを上回った。しかしながら、時効前の目標硬さである300HV以下を示したのは、2Al1Nbのみであり、時効により大幅な硬さ増加が認められた。
- (2) 2Al1Nbが時効前に低硬度であった要因は、Ni-Mo金属間化合物Aの析出が少ないこと、 γ' が析出していないことにあると考える。
- (3) 時効前の2Al1NbのNi-Mo金属間化合物Aの析出量が最も少なくなった要因は、添加したNbが他の添加元素に比べて最も γ Niへの固溶限が大きいことにある。溶体化温度において2Al1Nbは、他の2粉末よりも γ Ni中に固溶元素を維持しやすいと考えられる。

以上より、Ni-Cr-Mo系アトマイズ粉末へのAl、Ti、Nb添加を検討した結果、2Al1Nbが、主に機械加工を実施する溶体化状態で硬さが低く、その後の時効処理により大きな硬化幅を有することがわかり、機械加工性と高い使用硬度の両立に有効であると考える。

参考文献

- 1) 澤田俊之，柳本勝：山陽特殊製鋼技報，16 (2009)1，63-70.
- 2) 澤田俊之：粉体および粉末冶金，64 (2017)，631-637.
- 3) 澤田俊之：粉体および粉末冶金講演概要集，春季大会 (2012)，3-09A.
- 4) 澤田俊之：粉体および粉末冶金講演概要集，秋季大会 (2013)，1-05A.
- 5) 長崎誠三，平林眞：二元合金状態図集，(2001)，37,72,223,236.
- 6) 渡辺力蔵，九重常男：鉄と鋼，61 (1975)，2274-2294.
- 7) 長谷川正義：ステンレス鋼便覧，(1973)，556.
- 8) 澤田俊之，柳本勝，丸山貴三，川添勝利：山陽特殊製鋼技報，17 (2010)1，42-47.

■ 著者



廣野 友紀



三浦 滉大



澤田 俊之