

## 技術資料



## Technical Data

## 高硬度高耐食 Ni 基合金 DSA760 の材料特性

植田茂紀\*

## Material Properties of High Hardness and High Corrosion Resistant Ni-Based Alloy “DSA760”

Shigeki Ueta

**Synopsis**

Although high hardness and high corrosion resistant materials are represented by martensitic stainless steels generally, the corrosion resistance of the martensitic stainless steels is inferior to that of austenite ones. Therefore it had been understood so far that there are few metallic alloys with both high hardness as the martensitic stainless steels and excellent corrosion resistant as the austenitic ones. On the contrary, our developed "DSA760" with Ni-38Cr-3.8Al (mass %) breaks down the conventional common sense, and it has the following outstanding properties.

- Hardness can reach to the vicinity of 60 HRC by aging heat treatment
- Over approximately 500 HV can be maintained at elevated temperatures up to 973 K
- Excellent corrosion resistance to not only wet condition but also some acids
- High durability to hot corrosive atmosphere
- Availability to machining and cold working under solution treatment condition
- Non magnetic

This paper introduces these material properties of DSA760. In addition, influences of solution treatment temperatures 1373 K and 1473 K on the properties are also mentioned. That is, for the case of taking priority of hardness and strength after aging, solution treatment at 1473 K can give it superior properties to that at 1373 K due to much precipitation of lamellar alpha-Cr phase. However, the balance of the ductility and strength after aging with solution treatment at 1373 K is better than that at 1473 K owing to fine grain size.

By taking advantage of these characteristics, DSA760 is expected to use for various applications widely such as special bearings, abrasive parts, fasteners, wire products for medicals, and so on.

2012年6月19日受付

\*大同特殊鋼(株) 研究開発本部 (Daido Corporate Research &amp; Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

## 1. 緒言

一般に 60 HRC 近い高硬度が得られる高耐食材料の代表として、マルテンサイト系ステンレス鋼があげられるが、耐食性のポテンシャルはオーステナイト系より劣る。最近、窒素を積極的に活用した高窒素マルテンサイト系ステンレスが開発されているが<sup>1)</sup>、塩化物環境に対しては非常に優れた耐食性を示すものの、酸に対する耐食性は十分とはいえない。また、変態点があるため高温では軟化してしまうことや、強磁性であるため非磁性を要求される用途には適用できないなどの制約もある。なお、耐食性に優れた高硬度材料として時効硬化型チタン合金もあるが、硬さが 60 HRC 近く得られるものはない。

その中で、我々が開発した DSA760 は、高硬度かつ高耐食、さらには非磁性という、従来にない材料である。この材料は、Ni-38Cr-3.8Al (mass%) を基本組成とし、 $\gamma'$  相 ( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) と  $\alpha$  Cr 相が複合的に析出することで非常に高硬度が得られる<sup>2)</sup>。この析出は粒界からのセル状に成長する、すなわち不連続析出反応であり、セル境界における Cr の粒界拡散に支配されることが分かっている<sup>3) 4)</sup>。このように特異な析出現象により高硬度が得られる一方、高温では  $\gamma$  単相組織になるため、熱間加工により展伸材として供することが可能であり、かつ固溶化熱処理状態では冷間加工も可能である。また、高 Cr であることから、様々な腐食環境に対して耐食性を有している。さらに DSA760 は変態点がないため、比較的高温まで高硬度が持続可能であること、耐酸化性や耐高温腐食性にも優れることから、耐熱材料としての適用も期待される。本技術資料では、DSA760 の優れた特長について、種々の特性を紹介する。

## 2. 供試材および試験方法

DSA760 の基本成分は Ni-38Cr-3.8Al (mass%) からなり、その他に熱間加工性を向上させるために微量の B および Mg を添加している。真空溶解後、鍛造および圧延にて製造した素材を用い、粒状  $\alpha$  Cr が完全固溶しない温度である 1373 K もしくは 1423 K で 3.6 ks 後水冷の固溶化熱処理を施し (以下 1373K 材, 1423K 材), さらに一部は 823 K から 1123 K の間の温度で 86.4 ks の時効熱処理し、評価に供した。それぞれのマイクロ組織は、10% シュウ酸溶液中で電解エッチングし、光学顕微鏡で観察した。

まず、固溶化熱処理状態の冷間加工性評価として、直径 6 mm, 長さ 9 mm の試験片を用いて、徐加圧の冷間圧縮試験を行った。続いて、時効温度を変化させた時効熱処理材について、JIS に準拠した硬さ試験 (Z2245), 引張試験 (Z2241), 10 R ノッチシャルピー衝撃試験 (Z2242) を行った。また、1423K 材に 848 K の時効熱処理したサンプルを用いて、1173 K までの高温硬さを測定した。さらに、耐食性を評価するため、同じく 1423K 材に 848 K の時効熱処理したサンプルを用い、室温の 5% 硫酸, 1% 塩酸溶液中へ 21.6 ks の浸漬試験を実施し、加えて 1073 K で 72 ks のサルファアタックおよびバナジウムアタックの高温腐食試験 (塗布法) を実施した。なお、各試験はそれぞれ JIS G0578 および Z2292 の手法を参考に行った。

## 3. 実験結果

### 3. 1 ミクロ組織

Fig. 1 に固溶化熱処理後および 848 K の時効熱処理後のミクロ組織を示す。既報<sup>2)</sup>と同様に、1373K 材の方が、粒状の  $\alpha$  Cr 相が多く残留しており、結晶粒も小さい。時効熱処理後もこの粒状  $\alpha$  Cr は変化なく、結晶粒内に黒色にエッチングされる析出相が認められる。この析出相は、ラメラ状の  $\alpha$  Cr と微細  $\gamma'$  相粒を含んだ  $\gamma$  母相から成り、硬さ上昇に寄与することはすでに確認されている<sup>2)</sup>。

### 3. 2 固溶化熱処理材の冷間加工性

Fig. 2 に固溶化熱処理材の冷間圧縮における応力-ひずみ線図を示す。図中に固溶化熱処理状態での硬さも示しているが、1423K 材の方が硬さとともに変形応力も低い。比較のために載せた SUS304 と比べると、1423K 材でも DSA760 の方が変形応力は若干高い。しかし、1373K 材含め、いずれも真ひずみ 1.2 (圧縮率 70% 相当) でも割れは発生しておらず、DSA760 は難加工であるものの、冷間による塑性加工は可能レベルである。また、切削加工も十分可能である。ただし、固溶化熱処理温度は高くする方が加工性に点では望ましい。

### 3. 3 時効硬化

各固溶化熱処理材の時効硬化に及ぼす時効温度の影響を Fig. 3 に示す。時効硬さは 848 K で約 60 HRC 近くのピークに達し、それ以上の温度では徐々に低下する。また、固溶化熱処理後の硬さは 1423K 材の方が 94.9 HRB

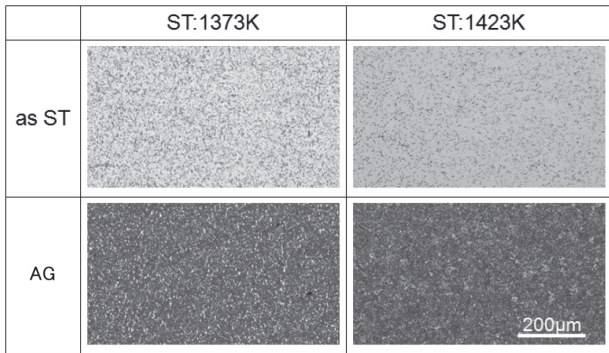


Fig. 1. Microstructures after solution treatment (ST) at 1323 K or at 1473 K for 3.6 ks and aging treatment (AG) at 848 K for 86.4ks.

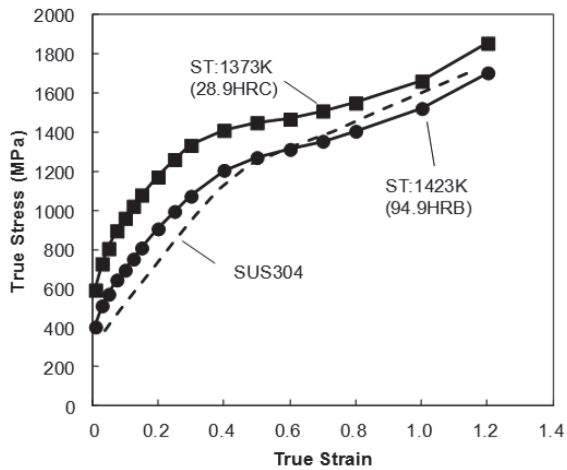


Fig. 2. Compressive stress-strain curves at room temperature.

と低いにも関わらず、各時効温度における硬さは 1423K 材の方が高い。これは、1373K 材では固溶化熱処理時の粒状  $\alpha$  Cr が多いため、時効で析出するラメラ状  $\alpha$  Cr が相対的に減少するためである<sup>2)</sup>。

### 3. 4 時効熱処理材の室温機械的性質

室温における引張特性に及ぼす時効温度の影響を Fig. 4 に示す。引張強度および 0.2 % 耐力とも時効硬さと同じような挙動となるが、1423K 材は 848 K 前後のピーク硬さ近傍では延性がほぼゼロのため早期破断が生じ、むしろ 1373K 材よりも強度が低い。これは 1373K

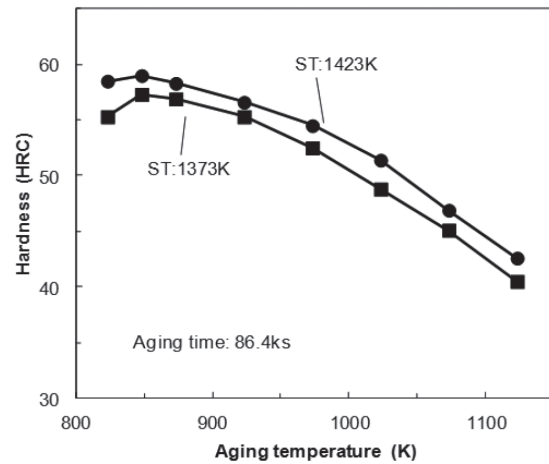


Fig. 3. Age hardening behaviors of solution treated samples at 1323 K and 1473 K.

材は数%ながらも延性があるためであり、ピーク硬さ近傍では 2200 MPa を超える高強度が得られる。また、同時効温度で比較しても 1373 K の方が伸びおよび絞りともに高い。さらに、Fig. 5 に引張強度と伸びの相関を示すが、1373K 材の方が同じ強度でも高い延性が得られ、強度 - 延性バランスに優れる。言い換えると、硬さおよび強度を重視する場合には 1473 K の固溶化熱処理の方が有利であるが、延性を重視する場合には 1323 K の方が有利である。引張特性同様に、Fig. 6 に 10R ノッチのシャルピー衝撃値に及ぼす時効温度の影響を示す。引張延性同様、同時効温度において 1373K 材の方が衝撃値が高いことが確認される。このように 1373K 材の方が韌延性に優れていることは、結晶粒がより微細であることに起因すると考えられる。

### 3. 5 高温硬さ

Fig. 7 に 1173 K までの高温硬さの測定結果を示す。比較のために、Ni 基超耐熱合金として知られる Waspaloy および Udimet<sup>®</sup> 520 (Special Metals 社登録商標) のデータも合わせて示す。DSA760 は 973 K まで従来の超耐熱合金よりも高い約 500 HV 以上の高硬度を有している。このため、高温耐摩耗性が必要な部材に適用されることが期待される。しかし、973 K を超えると、急激に硬さが低下するため、注意が必要となる。

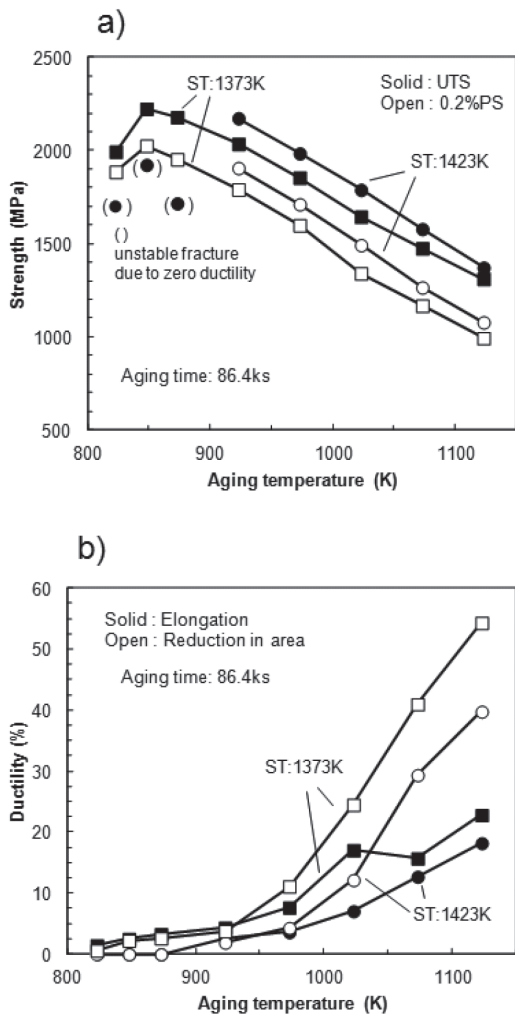


Fig. 4. Solution and aging treatment temperature dependence of tensile properties.  
a) strength, b) ductility

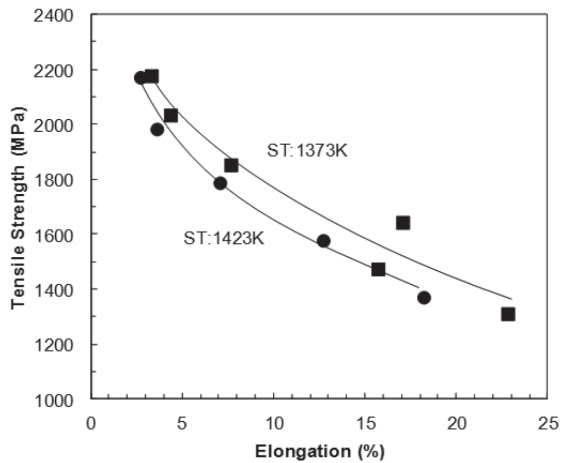


Fig. 5. Relationship between tensile strength and elongation.

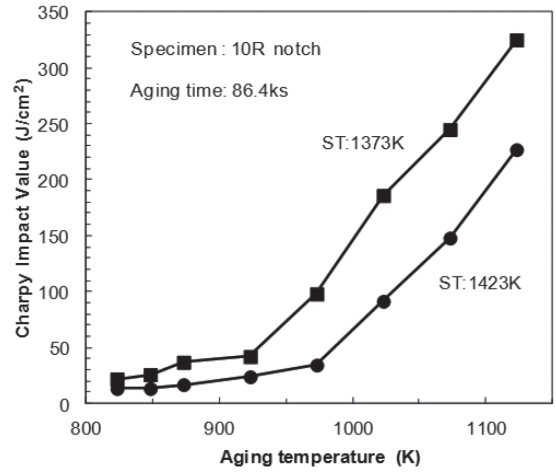


Fig. 6. Solution and aging treatment temperature dependence of 10R-notch Charpy impact values

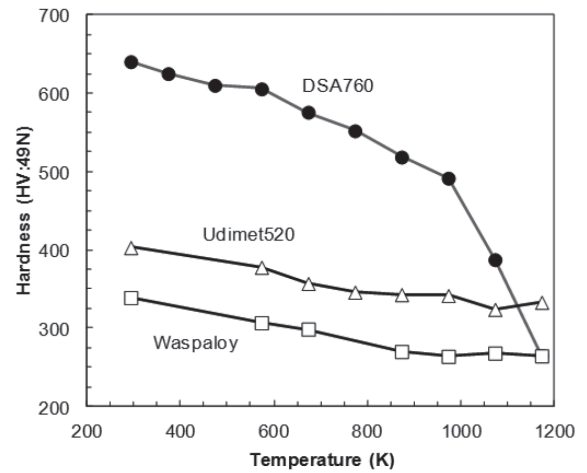


Fig. 7. Hardness at elevated temperatures of aged samples at 848 K for 86.4 ks.

### 3. 6 耐酸性

5% 硫酸, 1% 塩酸中への室温浸漬試験結果を Fig. 8 に示す. SUS304 および Inconel®X750 (Special Metals 社登録商標) のデータも比較として示す. 比較材が腐食減量を生じているのに対し, DSA760 はほとんど腐食減量が生じず, 非常に優れた耐食性を有している. これは  $\alpha$  Cr 相が析出しているものの, 依然母相中には耐食性に有効な Cr が 20% 以上固溶している<sup>3) 4)</sup> ためと考えられる.

### 3. 7 耐高温腐食性

Fig. 9 に 1073 K で行ったサルファおよびバナジウムアタック試験結果を示す. 比較材として, 船用バルブで多用される Nimonic®80A (Special Metals 社登録商標) を用いている. DSA760 は, サルファ塩およびバナジウム塩とも Nimonic80A よりも腐食減量が少なく, 耐高温腐食性に優れている. このことから, エンジンやプラントなど様々な厳しい高温腐食環境下で用いる部品に適用すれば, 部品の長寿命化を図ることができると考えられる.

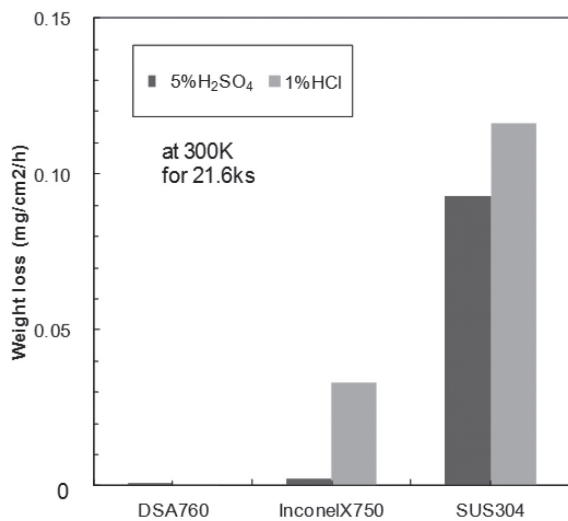


Fig. 8. Corrosive weight loss by immersion tests to 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 1% HCl solutions for 21.6 hrs at room temperature.

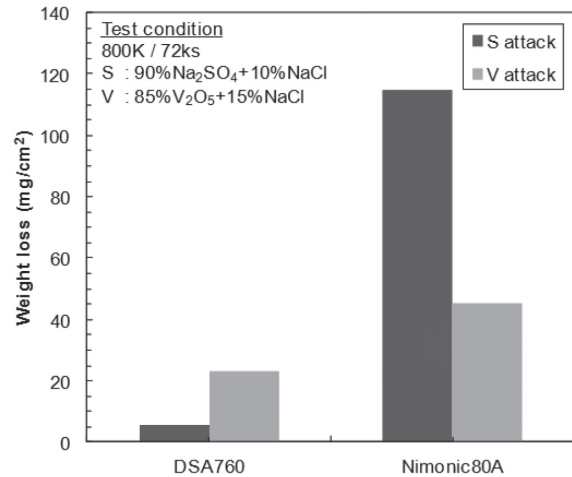


Fig. 9. Corrosive weight loss by sulfur and vanadium salt coating tests for 72 ks at 1073 K.

## 4. まとめ

開発した Ni 基合金 DSA760 は, 冷間加工可能で, かつ時効により 60 HRC 近い硬度が得られ, 酸に対しても優れた耐食性を有する特長ある合金である. また Ni 基であることから, 非磁性である. このため, 腐食環境下での特殊ベアリングや耐摩耗部材, ボルトなどの締結部材, 医療用部材などへの適用が期待される. また高温硬さが高く, 耐高温腐食性にも優れているため, 高温部材としても広く適用可能である.

ただし, 硬さと機械的性質は固溶化熱処理温度の影響を受けるため, 使用条件に合わせて処理温度を選定する必要がある. すなわち, 硬さおよび強度を重視する場合には 1473 K の固溶化熱処理の方が有利であるが, 延性を重視する場合には 1323 K の方が有利である.

(文 献)

- 1) G. Steven, A. E. Nehrenberg : Trans. ASM., 57(1964), 751.
- 2) 高畑紀孝, 植田茂紀, 清水哲也: 電気製鋼, 75(2004), 2, 97
- 3) 植田茂紀, 清水哲也, H.K.D.H.Bhadeshia: 電気製鋼, 77(2006), 2, 133
- 4) S. Ueta S, M. Kajihara: 50(2010) ISIJ International, 11, 1676