

# 超耐食・耐摩耗性を有する硼化物分散Ni基合金の開発

Development of Ni-based super corrosion and wear resistance alloy with distributed fine boride

澤田俊之\*1 柳本 勝\*2

Toshiyuki Sawada, Katsu Yanagimoto

Synopsis: Ni-based alloy (PM-1.4B) with better corrosion resistance in HCl and HF aqueous solutions than Ni-16Cr-16Mo-4W-5Fe-low C-low Si alloy (Ni-Cr-Mo alloy) and the same wear resistance as Co-30Cr-9W-1.7C-1Si alloy (Co-Cr-W-C alloy) has been developed. PM-1.4B manufactured from Ni-22Cr-26Mo-1.4B gas atomized powder by hot isostatic press (HIP) consisted of  $\gamma$  matrix phase with Ni-22.3Cr-16.5Mo and distributed fine  $M_3B_2$ -type boride.

PM-1.4B showed no corrosion in 10 mass%  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  and HCl aqueous solutions for 10 h at 313K. Its corrosion rate in 10 mass% HF aqueous solution was one third of that of Ni-Cr-Mo alloy. Specific wear rate of PM-1.4B in Ohgoshi-type abrasive test with sliding speed from 0.099 to 3.62 m/s was almost the same as Co-Cr-W-C alloy.

PM-1.4B with superior corrosion resistance and wear resistance is expected to be applied for various parts of resin molding machine.

Key words: nickel-based alloy, nickel-chromium-molybdenum alloy, superalloy, corrosion resistance, wear resistance, boride, addition of boron, powder metallurgy

## 1. 緒言

樹脂製品は様々な分野で用いられており、耐熱性、耐摩耗性、強度などを改善した樹脂であるエンジニアリングプラスチック(以下、エンプラと記す)は、家電製品、携帯機器、自動車用部品としても使用されている。用途の多様化に伴い、高性能化、高機能化を目的とし、エンプラにはガラス繊維、カーボン繊維、セラミックス粒子などの添加剤が多量に含まれるようになってきている。樹脂製品は射出成形機や押出成形機により加工されるため、エンプラを加工する成形機のスクリュー、スクリューヘッド、シリンダーには、添加剤に対する耐摩耗性が要求される。また、成形機のシリンダー内で溶融した樹脂は腐食性ガスを発生する。特に、耐熱性や耐薬品性に優れる弗素樹脂は熱分解によって腐食性の強い弗酸を含むガスを発生するため、その成形機用部品には極めて優れた耐食性が要求される。このような成形機用部品に使用される合金として、Co-Cr-W-C系耐食耐摩耗合金があるが、弗酸に対しては必ずしも耐食性が十分ではない。一方、耐食超合金として知られるNi-Cr-Mo系合金は酸化性酸および還元性酸に対して優れた耐食性を示すが、硬度が90 HRB程度であり耐摩耗性が十分ではない。このように、ガラス繊維などの添加剤を多量に含み、熱分解により強腐食性ガスを発生するエンプラ

の成形機部品に使用される合金には、極めて優れた耐食性と耐摩耗性が求められる。

本研究では、酸化性酸、還元性酸に対して優れた耐食性を示すNi-Cr-Mo系合金にBを添加し、高硬度硼化物を微細分散することにより硬度、耐摩耗性を向上させた、超耐食・耐摩耗Ni-Cr-Mo-B系合金を開発することを目的とした。

Ni-Cr-Mo-B系合金の構成相は主にNi基 $\gamma$ 相と硼化物からなると予測されるが、Niに対するBの固溶限が極めて小さく、通常の溶製法では硼化物の微細分散が困難であると考えられる。そこで、ガスアトマイズ法により急冷凝固された粉末を原料とし、これを熱間静水圧プレス(HIP)により固化成形する工程の適用を検討した。

Cr、Mo、Bの添加量は、耐食性に及ぼすNi基 $\gamma$ 相組成の影響、および、硬度に及ぼすB添加量の影響を予備検討することにより決定した。その結果、Ni-Cr-Mo系耐食超合金を上回る耐食性と、Co-Cr-W-C系耐食耐摩耗合金と同等の耐摩耗性を兼ね備えた硼化物分散Ni基合金を開発したので諸特性を報告する。

\*1 粉末事業部 粉末技術部 開発グループ

\*2 研究・開発センター 機能材料グループ長、博士(工学)

## 2. 合金設計

### 2.1 Ni基合金を高硬度化する添加元素

鉄鋼分野において材料を高硬度化する代表的な添加元素はCであり、FeにCを添加すると硬質な炭化物を生成する。また、CはFeに対し4.2 mass%(以下、単に%と記す)が共晶組成であり、4.2%まで添加しても液相線は低下し、溶解が可能であると考えられる。これに対し、NiにCを添加しても炭化物は生成せず、わずかに0.6%の添加で共晶組成となり、それ以上のCを添加すると液相線が急激に上昇し合金の溶解が困難になる。そこで、C以外にNi基合金を高硬度化する添加元素としてBに着目した。BはNiに対し3.6%添加が共晶組成であり、3.6%まで添加しても溶解が可能であると考えられる。また、金属元素と反応し硬質な金属硼化物を生成する。Ni基合金にBを添加した耐摩耗合金としては、主に溶射に使用されるNi自溶合金がある。

### 2.2 Ni基 $\gamma$ 相のCr、Mo濃度限界

代表的なNi-Cr-Mo系耐食超合金の組成はNi-16Cr-16Mo-4W-5Fe(mass%)であるが、この合金は標準電極電位の高い金属であるNiを主元素とし、酸化性酸に対する耐食性改善のためにCr、還元性酸に対する耐食性改善のためにMoが添加され、様々な腐食環境において優れた耐食性を有する。

Fig. 1<sup>1)</sup>に示す1473KにおけるNi-Cr-Mo系3元状態図より、Ni側では $\gamma$ 相単相であるが、Cr、Moを添加していくことにより様々な金属間化合物が生成することが分かる。Ni-Cr-Mo系耐食超合金では、金属間化合物や炭化物の生成により耐食性が劣化するとされている<sup>2)</sup>。Ni-Moの2元系においてMo濃度が約35%以下ではNi基 $\gamma$ 相の単相領域であるが、これよりMo濃度が増加すると金属間化合物が生成する。Ni-Cr-Moの3元系ではNi-42Cr-5Mo近傍にお

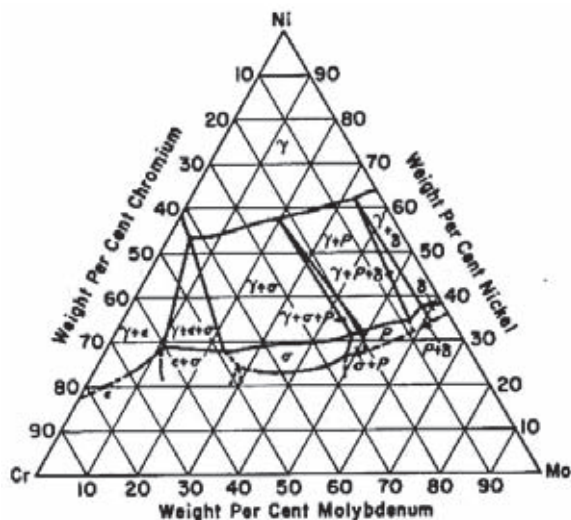


Fig. 1 Ni-Cr-Mo system at 1473K<sup>1)</sup>  
Mark of  $\gamma$  at Ni rich side stands for Ni-based f.c.c. phase.

いてMo濃度とCr濃度の合計が最大の47%程度までNi基 $\gamma$ 相の単相領域が広がる。ここで、Ni-Cr-Mo系の $\text{Mo} \geq 5\%$ においてNi基 $\gamma$ 相単相領域と金属間化合物が生成する領域の境界線は、Ni-35MoとNi-42Cr-5Moを結ぶほぼ直線であり、この直線は $\text{Cr}(\%) + 1.4 \times \text{Mo}(\%) = 49$ (ただし、 $\text{Ni}(\%) + \text{Cr}(\%) + \text{Mo}(\%) = 100(\%)$ )と表せる。したがって、Ni-Cr-Mo系においてCrとMoの濃度が $\text{Cr} + 1.4\text{Mo} \leq 49$ を満たせば1473KにおいてNi基 $\gamma$ 相単相となり、耐食性を劣化させるような金属間化合物の生成を抑制できるものと考えられる。

Ni-Cr-Mo系耐食超合金であるNi-16Cr-16Mo-4W-5Fe、耐塩酸性に優れたNi-Mo系耐食超合金であるNi-28Moの $\text{Cr} + 1.4\text{Mo}$ はそれぞれ38.4および39.2であり、いずれも49以下を満たし、金属間化合物の生成を抑制できる領域に合金設計されていると考えられる。ただし、これらの耐食超合金は溶製法で製造されるため、凝固偏析により部分的にCr、Mo濃度が上昇することも考えられる。一方、本研究では硼化物を微細分散させる目的で、急冷凝固により作製した原料粉末を固化成形する粉末冶金法を前提としているため、凝固偏析がほとんどなく、Ni基 $\gamma$ 相組成の $\text{Cr} + 1.4\text{Mo}$ を上記の耐食超合金以上に49に近づけても金属間化合物の生成を抑制できるものと期待される。金属硼化物とNi結合相( $\gamma$ 相)からなるサーメットでは、硝酸への浸漬試験において局部アノードとなるNi結合相の腐食電位を貴側にするにより、腐食速度を低下できる例<sup>3)</sup>が報告されている。したがって、粉末冶金法によりNi基 $\gamma$ 相中のCr、Mo濃度をより高く設計することができれば、溶製法よりも優れた耐食性が期待できる。

### 2.3 遠心鑄造材およびガスアトマイズ粉末を用いた予備検討

#### 2.3.1 0.7Bを添加したNi-Cr-Mo-B系遠心鑄造材の諸特性

硼化物が生成したNi基合金の耐食性に及ぼすNi基 $\gamma$ 相組成の影響を検討するため、B添加量を0.7%とし、Mo/Cr比(mass%の比)を変化させた遠心鑄造材により諸特性を評価した。耐火物坩堝内で誘導溶解した200gの母材を $\phi 35\text{mm}$ の銅鑄型へ遠心鑄造し、供試材を得た。作製した遠心鑄造材の高周波誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP分析)をTable 1に示す(試料名はMo/Cr比に従いCE-3.8のように記す)。ミクロ組織はいずれの試料も初晶のNi基 $\gamma$ 相がデンドライト状に晶出し、その間がNi基 $\gamma$ 相+硼化物の共晶組織となっていた。代表としてCE-3.8のミクロ組織をFig.2に示す。Table 2にデンドライト状のNi基 $\gamma$ 相のエネルギー分散型X線分析(EDX分析)を示す。ただし、軽元素であるBは定量分析できないため、Ni、CrおよびMo量のみを示す。Ni基 $\gamma$ 相の $\text{Cr} + 1.4\text{Mo}$ は全て49以下であった。Cr量についてはいずれの試料もNi基 $\gamma$ 相のEDX分析値と試料のICP分析値(Table 1)の差は小さく2 mass%以

下であった。一方、Mo量についてはNi基 $\gamma$ 相のEDX分析値が試料のICP分析値より6~10 mass%程度低くなった。これは、硼化物中にMoが約50%と濃縮されていたことに起因していると考えられる。Fig.3に遠心鑄造材および比較材として溶製したNi-Cr-Mo系耐食超合金(Ni-16Cr-16Mo-4W-5Fe-低C-低Si、溶体化処理材)の硬度を示す(Ni-Cr-Mo系耐食超合金についてはHRBよりHRCに換算)。0.7Bを添加した遠心鑄造材は、Ni-Cr-Mo系耐食超合金と比較し、いずれも高い硬度を有していることがわかった。Fig.4に耐食性評価結果を示す。耐食試験は遠心鑄造材から切り出した試験片の表面を#320のエメリー紙で研磨したのを用い、313K、10 mass%の各種酸中に10h浸漬した後の単位面積、単位時間当りの重量変化を評価した。硝酸、硫酸に対してはいずれの試料も優れた耐食性を示し、CE-1.2およびNi-Cr-Mo系耐食超合金では試験前後で重量変化は見られなかった。塩酸、弗酸においては、Ni-Cr-

Table 1 Results of ICP analysis of Ni-xCr-yMo-0.7B centrifugal casting alloys.(mass%)

	Ni	Cr	Mo	B	Mo/Cr
CE-3.8	Bal.	9.35	35.42	0.65	3.8
CE-3.0	Bal.	9.64	28.67	0.74	3.0
CE-1.2	Bal.	20.62	25.68	0.71	1.2

Table 2 Results of EDX analysis of Ni-based  $\gamma$  phase of Ni-xCr-yMo-0.7B centrifugal casting alloys.(mass%)

	Ni	Cr	Mo	Cr+1.4Mo
CE-3.8	63.6	9.6	26.8	47.1
CE-3.0	67.7	10.3	22.0	41.1
CE-1.2	61.2	22.3	16.5	45.4

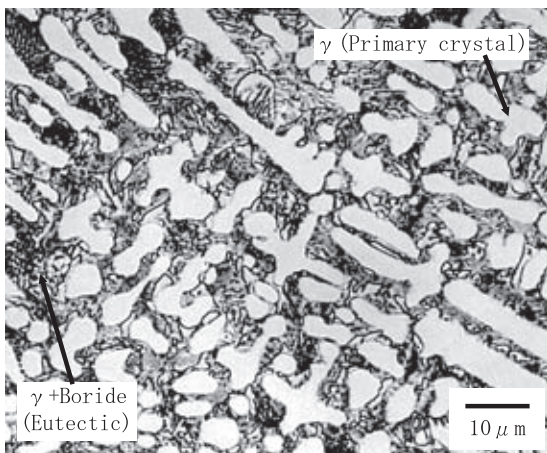


Fig.2 Microstructure of Ni-9Cr-35Mo-0.7B centrifugal casting alloy (CE-3.8).

Mo系耐食超合金より全ての遠心鑄造材の耐食性が優れていた。また、Ni基 $\gamma$ 相のCr、Mo合計量が多いほど弗酸に対する耐食性が改善する傾向が見られた。

このように、0.7Bを添加したNi-Cr-Mo-B系遠心鑄造材を評価することにより、以下の知見が得られた。

- (1) 評価した全ての遠心鑄造材において、Ni-Cr-Mo系耐食超合金を上回る高硬度が得られた。
- (2) Ni基 $\gamma$ 相のCr、Mo量が22.3%、16.5%(Table2)であるCE-1.2は優れた耐塩酸性、耐弗酸性を示した。

### 2.3.2 B添加量を変化させたNi-Cr-Mo-B系ガスアトマイズ粉末の諸特性

Ni-Cr-Mo-B系合金の硬度に及ぼすB添加量の影響を検討するため、10Cr、36Moを固定し、B量を1.4~3.9%の範囲で変化させたガスアトマイズ粉末を、固化成形温度に近い1473Kで2h真空熱処理し、内質および硬度を評価

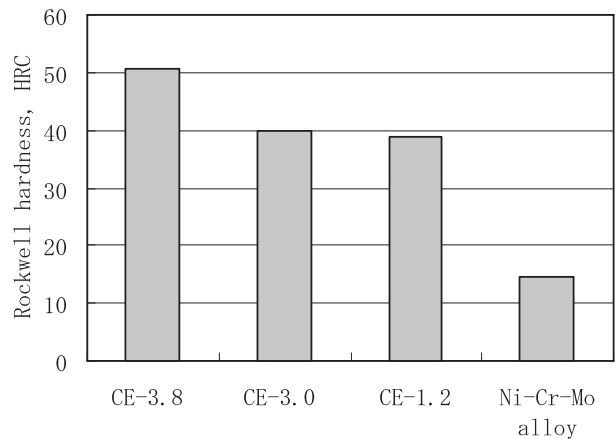


Fig.3 Rockwell hardness of examined alloys. Ni-Cr-Mo alloy is commercial alloy with Ni-16Cr-16Mo-4W-5Fe-low C-low Si composition.

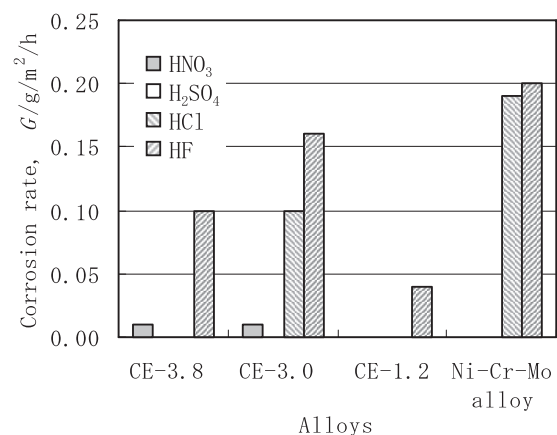


Fig.4 Corrosion rate after immersion in various 10 mass% acid aqueous solutions for 10 h at 313 K.



した。硬度は硼化物の分散状態によって大きく変化する可能性があるため、遠心鑄造材ではなくガスアトマイズ粉末を用いて改めて評価した。供試粉末は、1200gの溶解母材を減圧Ar雰囲気においてアルミナ坩堝内で誘導溶解した後、坩堝下部から $\phi 2\sim 3\text{mm}$ のノズルより出湯し、直後にArガスにて噴霧し作製した。この粉末を $-150\mu\text{m}$ に分級し評価に用いた。供試粉末のICP分析をTable 3に示す(試料名はB量に従いPO-1.4Bのように記す)。Fig.5にガスアトマイズ粉末におけるNi基 $\gamma$ 相のEDX分析を示す。10Cr、36Moを一定にしているにもかかわらず、B量によってNi基 $\gamma$ 相のCr、Mo量は大きく変化している。Ni基 $\gamma$ 相のCr量は、1.9BまでICP分析と同様の約10%であるが、2.9B以上になると増加する傾向が見られ、3.9Bにおいて14.8%でありICP分析より5.2 mass%高くなった。一方、Ni基 $\gamma$ 相のMo量は、B添加量と共に単調に減少する傾向が見られ、3.9Bにおいて9.7%でありICP分析より26.2 mass%低くなった。したがって、Bを多量に添加するとNi基 $\gamma$ 相のMo量が減少し耐食性を劣化させる可能性があることがわかった。一方、Ni基 $\gamma$ 相中のMo量を補うために多量のMoを合金に添加すると、溶解時に高融点のMoが

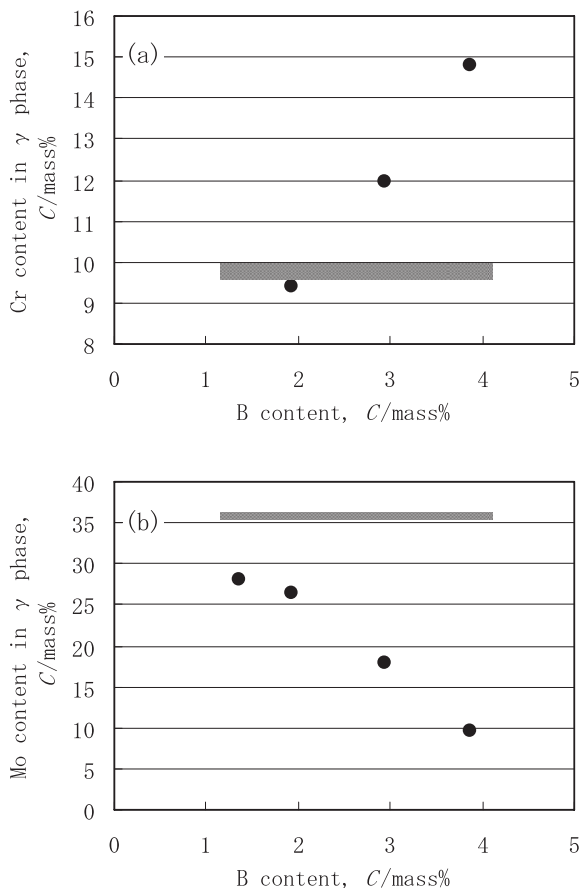


Fig.5 Effects of B content on Cr and Mo contents in  $\gamma$  phase of Ni-10Cr-36Mo-zB gas atomized powder after heat treatment for 2 h at 1473 K; (a) Cr and (b) Mo contents in  $\gamma$  phase. Hatching areas show level of Cr and Mo contents in examined powders by ICP analysis.

溶け残り易くなり、安定したアトマイズが困難となる可能性がある。また、種々の熱力学諸量から計算されたNi-Mo-B系の液相面<sup>4)</sup>にはB、Moを多量に添加すると初晶が複合硼化物 $\text{NiMo}_2\text{B}_2$ となる組成域も報告されており、この組成域では硼化物が粗大化し、機械的特性を劣化させる可能性があることから、多量のB、Mo添加は避けるべきであると考えられる。Fig.6にガスアトマイズ粉末のピッカース硬度を示す。評価した組成で最もB量の少ない1.4Bにおいて430HVを有し、Ni-Cr-Mo系耐食超合金(200HV)より高いことがわかった。また、B量の増加に伴い硬度が増加することがわかった。

このように、10Cr、36Moを固定しB量を変化させたNi-Cr-Mo-B系ガスアトマイズ粉末を評価することにより、以下の知見が得られた。

- (1) B量が増加すると共にNi基 $\gamma$ 相のMo量が大幅に減少した。
- (2) 1.4Bにおいて430HVが得られ、B量の増加に伴い硬度は増加した。

## 2.4 超耐食・耐摩耗性を有する硼化物分散Ni基合金の設計

予備検討の結果を踏まえ、Ni-Cr-Mo系耐食超合金を上回る耐食性(特に耐塩酸性、耐弗酸性)と、40HRC以上の

Table 3 Results of ICP analysis of Ni-10Cr-36Mo-zB gas atomized powders.(mass%)

	Ni	Cr	Mo	B
PO-1.4B	Bal.	10.00	36.70	1.35
PO-1.9B	Bal.	9.98	36.78	1.93
PO-2.9B	Bal.	9.79	36.34	2.93
PO-3.9B	Bal.	9.57	35.86	3.86

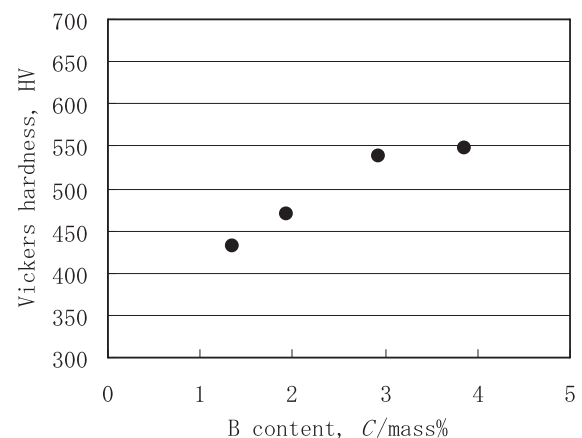


Fig.6 Effect of B content on Vickers hardness of Ni-10Cr-36Mo-zB gas atomized powders after heat treatment for 2 h at 1473 K.

硬度を有する合金を目標として成分設計した。優れた耐食性を確保するためにNi基 $\gamma$ 相のCr、Mo量はCE-1.2と同等の22%、17%狙いとし、40HRCの硬度を確保するためにB添加量は1.4%とした。Fig.5より、1.4B添加した場合のNi基 $\gamma$ 相の組成は、Cr量が合金全体のCr量とほぼ同等、Mo量が合金全体のMoより約9 mass%低下することが予測される。以上の知見より、開発合金組成をNi-22Cr-26Mo-1.4Bに設定した。

### 3. 試作条件および実験方法

#### 3.1 Ni-22Cr-26Mo-1.4B粉末冶金材の試作条件

25kgの溶解母材を減圧Ar雰囲気においてアルミナ坩堝内で誘導溶解した後、坩堝下部から $\phi$ 4.5mmのノズルより出湯し、直後にArガスにて噴霧しガスアトマイズ粉末を作製した。粉末のICP分析をTable 4、酸素、窒素分析をTable 5に示す。この粉末を-1000 $\mu$ mに分級し、Fig.7に示す通り、SCM440を芯材とし、その周囲に粉末を充填、脱気封入したビレットを作製した。SCM440芯材は、樹脂成形機のスクリー材への適用を考慮しクラッド化したものである。この粉末充填ビレットを、温度1443K、圧力147MPaで5h保持しHIP成形した。HIP成形後はSCM440の結晶粒が粗大化しているため、結晶粒度調整のため1143Kで焼なまし処理した。なお、焼なまし処理の後、成形体の切断面をカラーチェックし、Ni-22Cr-26Mo-1.4B粉末冶金部とSCM440芯材部の界面が接合していることを確認した。

#### 3.2 Ni-22Cr-26Mo-1.4B粉末冶金材の諸特性評価

HIP成形の後、焼なまし処理を行なったクラッド材のNi-22Cr-26Mo-1.4B粉末冶金部分(以下、PM-1.4Bと記す)を用い、以下の評価を実施した。内質評価として、ミクロ組織観察、X線回折、EDX分析を実施した。また、機械的特性として、ロックウェル硬度、高温硬度、抗折強度を評価した。抗折強度は1.8 $\times$ 1.8 $\times$ 20mmの試験片を用い、3点曲げ試験にて実施した。さらに、各種酸への浸漬試験にて耐食性を評価し、大越式摩耗試験にて耐摩耗性を評価した。耐食性は、表面を#320のエメリー紙で研磨した試料を、313K、10 mass%の各種酸中に10h浸漬した後の単位面積、単位時間当りの重量変化にて評価した。耐摩耗性は、大越式摩耗試験にて、相手材としてSCM420(90HRB)のリングを用い、最終荷重61.8N、摩耗距離200mで摩擦速度を変化させ評価した。

機械的特性、耐食性、耐摩耗性評価の比較材として、Ni-Cr-Mo系耐食超合金(Ni-16Cr-16Mo-4W-5Fe-低C-低Si、溶体化処理材)、Co-Cr-W-C系耐食耐摩耗合金(Co-30Cr-9W-1.7C-1Si、粉末冶金材)、およびNi自溶合金(SFNi5相当組成の遠心鑄造材)を使用した。

## 4. 実験結果

#### 4.1 Ni-22Cr-26Mo-1.4B粉末冶金材の内質評価

Fig.8にミクロ組織を示す。全面に数 $\mu$ mの析出物が生成していることが確認でき、顕著な凝集や粗大化はなく、

Table 4 Result of ICP analysis of Ni-22Cr-26Mo-1.4B gas atomized powder.(mass%)

	Ni	Cr	Mo	B	C	Si	Mn	P	S
Ni-22Cr-26Mo-1.4B powder	Bal.	21.93	26.27	1.38	0.012	0.03	<0.01	0.003	0.002

Table 5 Result of gas analysis of Ni-22Cr-26Mo-1.4B gas atomized powder.(ppm)

	O	N
Ni-22Cr-26Mo-1.4B powder	30	110

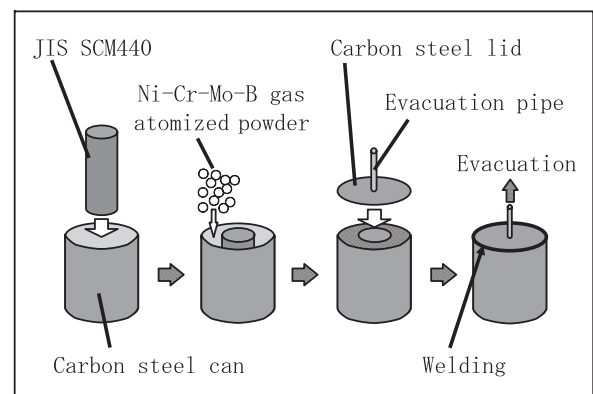


Fig.7 Schematic diagram of canning process for bi-metallic P/M material in this study.

均一に分散していることがわかる。予備検討で行なった遠心鑄造材のミクロ組織(Fig.2)のようなデンドライト状のNi基 $\gamma$ 相や凝固偏析は見られず、ガスアトマイズにより急凝固された粉末を用いた粉末冶金材の特徴である均一微細組織が焼なまし処理後も維持されている。Fig.9にX線回折パターンを示す。主相であるNi基 $\gamma$ 相の他に、正方晶 $M_3B_2$ 型複硼化物のピークが認められた。正方晶 $M_3B_2$ 型複硼化物は、斜方晶 $M_3B_2$ 型複硼化物と比較し、Ni基 $\gamma$ 相との整合性がよく機械的特性に優れるとの報告<sup>5)</sup>がある。Fig.10にCompo像およびTable 6にEDX分析を示す。Compo像における白色相はX線回折で同定された正方晶 $M_3B_2$ 型複硼化物であると考えられ、EDX分析よりMoが濃縮されていることがわかる。Compo像において灰色相の

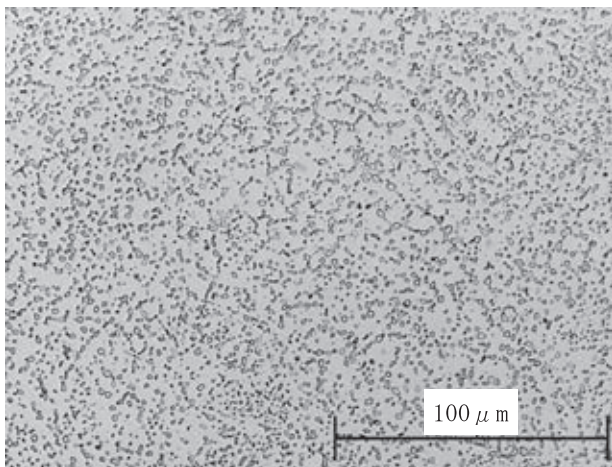


Fig.8 Microstructure of Ni-22Cr-26Mo-1.4B P/M material (PM-1.4B).

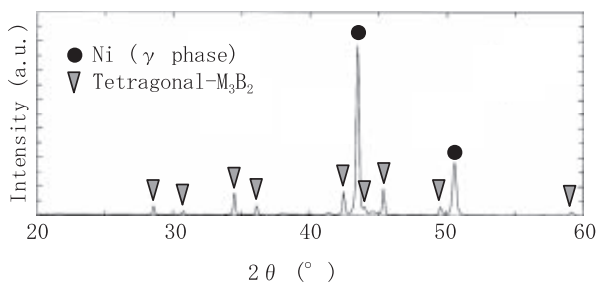


Fig.9 XRD pattern of Ni-22Cr-26Mo-1.4B P/M material (PM-1.4B).

Table 6 Results of EDX analysis of Ni-based  $\gamma$  phase and boride phase of Ni-22Cr-26Mo-1.4B P/M material (PM-1.4B). (mass%)

		Ni	Cr	Mo	Cr+1.4Mo
PM-1.4B	White	7.8	21.4	70.8	-
	Gray	61.2	22.3	16.5	45.4

Ni基 $\gamma$ 相の組成は、EDX分析よりNi-22.3Cr-16.5Moであり、狙い組成であった予備実験のCE-1.2のNi基 $\gamma$ 相組成と一致した。また、Ni基 $\gamma$ 相のCr+1.4Moは45.4であり、Ni-16Cr-16Mo-4W-5Fe(38.4)やNi-28Mo(39.2)のCr+1.4Moよりも高く、かつ49以下であることから優れた耐食性が期待される。

#### 4.2 機械的特性の評価

Fig.11にPM-1.4Bおよび比較材のロックウェル硬度を示す。PM-1.4Bの硬度は41HRCであり、Ni-Cr-Mo系耐食超合金より大幅に硬度が向上している。また、Fig.6で示した、予備実験における1.4Bを添加し1473Kで真空熱処理したガスアトマイズ粉末PO-1.4Bの硬度430HV(換

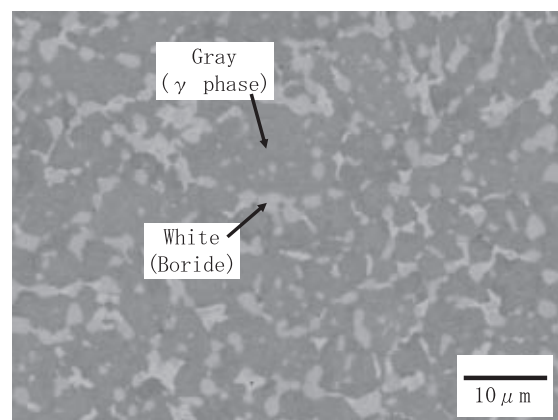


Fig.10 Compo image of Ni-22Cr-26Mo-1.4B P/M material (PM-1.4B).

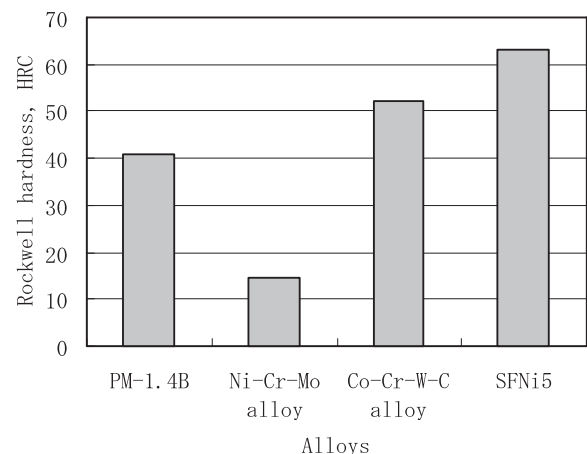


Fig.11 Rockwell hardness of various alloys. Co-Cr-W-C alloy is commercial alloy with Co-30Cr-9W-1.7C-1Si composition (P/M material). SFNi5 means Ni-based self fluxing alloy with Ni-13Cr-5Fe-0.6C-3B-4Si composition (Centrifugal casting material).

算値44HRC)とはほぼ同等であった。Fig.12に高温硬度を示す。873K以下での温度上昇に伴う硬度低下は緩やかであり、樹脂の成形温度である573K前後における常温からの硬度低下は30HV程度と小さいことがわかった。Fig.13にPM-1.4BおよびCo-Cr-W-C系耐食耐摩耗合金の抗折強度を示す。PM-1.4Bの抗折強度は2.6GPaであり、Co-Cr-W-C系耐食耐摩耗合金とはほぼ同等であることがわかった。

### 4.3 耐食性評価

Fig.14にPM-1.4Bおよび比較材の耐食性評価結果を示す。PM-1.4Bは硝酸、硫酸、塩酸に対し試験前後で重量変化は見られず、弗酸に対しても腐食度は0.07g/m<sup>2</sup>/hであり、Ni-Cr-Mo系耐食超合金の約3分の1と小さく、評価

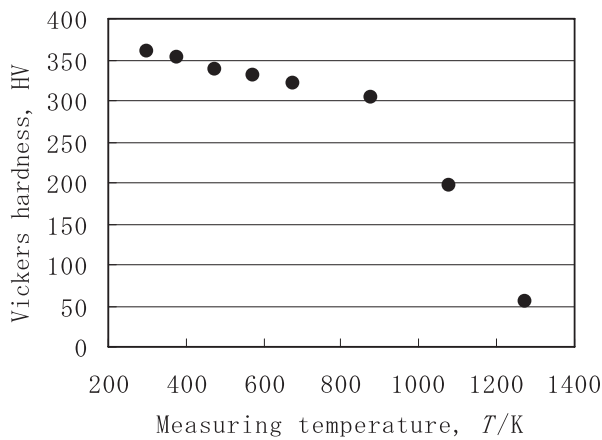


Fig.12 High temperature Vickers hardness of Ni-22Cr-26Mo-1.4B P/M material (PM-1.4B).

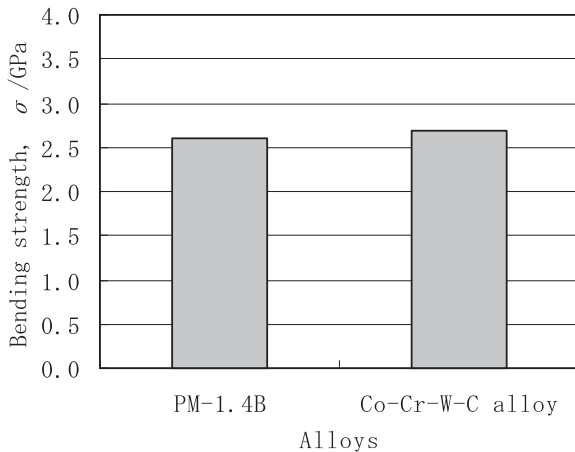


Fig.13 Bending strength of Ni-22Cr-26Mo-1.4B (PM-1.4B) and Co-30Cr-9W-1.7C-1Si (Co-Cr-W-C alloy) P/M materials.

した全ての酸に対し優れた耐食性を有していることがわかった。塩酸および弗酸においてはNi-Cr-Mo系耐食超合金を凌ぐ耐食性を示した。

### 4.4 耐摩耗性評価

Fig.15にPM-1.4BおよびCo-Cr-W-C系耐食耐摩耗合金の大越式摩耗試験の結果を示す。評価した摩擦速度範囲において、PM-1.4BはCo-Cr-W-C系耐食耐摩耗合金とはほぼ同等の耐摩耗性を示した。Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>複硼化物やMo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub>複硼化物を含むサーメットの大越式摩耗試験において、摩擦熱により生成するMoやBの酸化物が潤滑効果を示し、摩耗を軽減する効果についての報告<sup>5,6)</sup>があるが、PM-1.4Bにおいても同様の潤滑効果によりCo-Cr-W-C系耐食耐摩

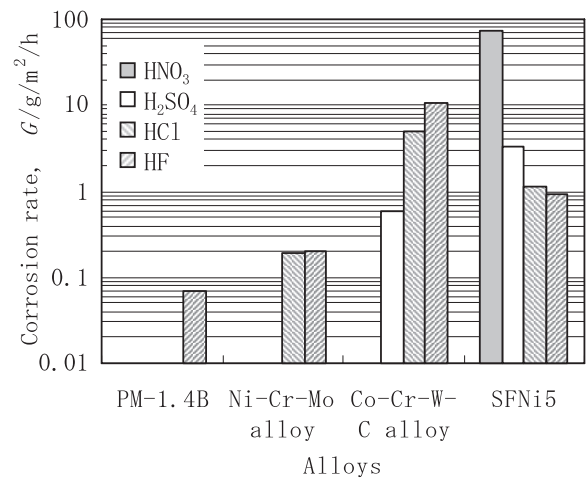


Fig.14 Corrosion rate after immersion in various 10 mass% acid aqueous solutions for 10 h at 313 K.

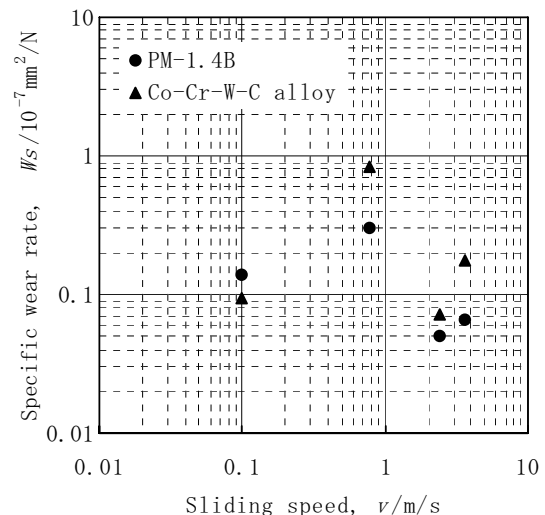


Fig.15 Specific wear rate of Ni-22Cr-26Mo-1.4B (PM-1.4B) and Co-30Cr-9W-1.7C-1Si (Co-Cr-W-C alloy) P/M materials as a function of sliding speed by Ohgoshi-type abrasive test. (Friction ring = JIS SCM420, sliding distance = 200 m and final load = 61.8 N)



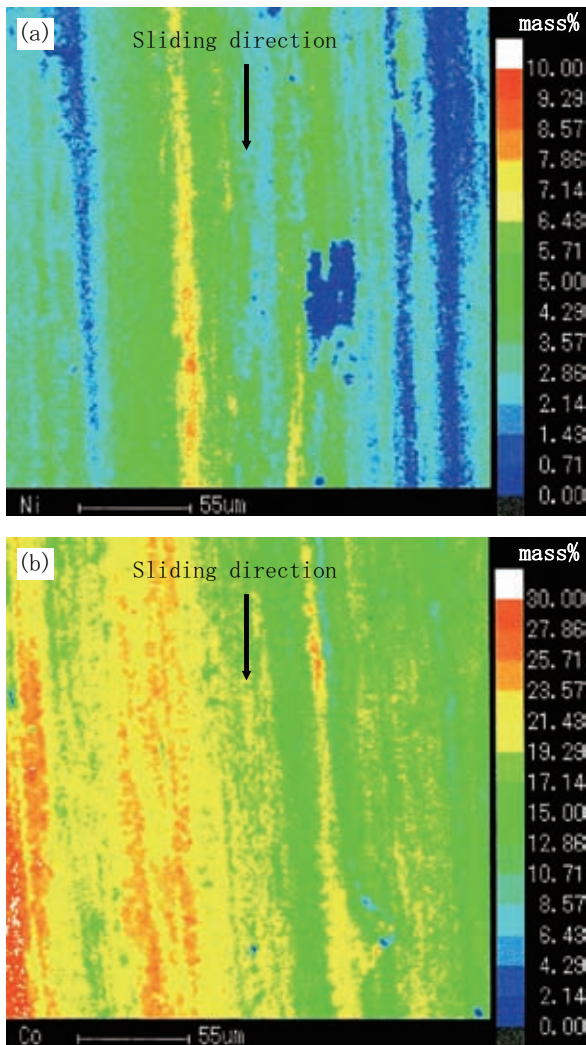


Fig.16 (a) Ni and (b) Co composition maps of sliding surfaces of JIS SUJ 2 friction ring after Ohgoshi-type abrasive test by EPMA analysis; Examined specimens were (a) Ni-10Cr-36Mo-1.4B and (b) Co-30Cr-9W-1.7C-1Si P/M materials. (Sliding speed = 3.62 m/s, sliding distance = 200 m and final load = 61.8 N)

耗合金より硬度が低いにもかかわらず同等の耐摩耗性を示した可能性が考えられる。PM-1.4Bの類似組成であるNi-10Cr-36Mo-1.4B粉末冶金材およびCo-Cr-W-C系耐食耐摩耗合金についてSUJ 2リング(62HRC)を相手材に最終荷重61.8N、摩耗距離200m、摩擦速度3.62m/sで行なった大越式摩耗試験後の相手リング表面の電子プローブマイクロアナライザ(EPMA)によるマッピング分析をFig.16に示す。Co-Cr-W-C系耐食耐摩耗合金の相手リング表面には主元素であるCoが30%近く付着しているのに対し、Ni-10Cr-36Mo-1.4B粉末冶金材の相手リング表面には主元素であるNiが10%程度しか付着していないことがわかる。このことから、Ni-Cr-Mo-B系合金は相手リングへの移着が少なく、摩耗量が抑えられることが推察される。

## 5. 結言

各種酸に対して優れた耐食性を示すNi-Cr-Mo系合金に、耐摩耗性を向上させる目的でBを添加したNi-Cr-Mo-B系合金を検討した。Ni基 $\gamma$ 相の組成およびB添加量を最適化し開発したNi-22Cr-26Mo-1.4B粉末冶金材は以下の特長を有している。

- (1) Ni-22.3Cr-16.5Mo組成のNi基 $\gamma$ 相マトリックスに、数 $\mu$ m程度の正方晶 $M_3B_2$ 型複硼化物が均一微細分散したミクロ組織を有している。
- (2) 硝酸、硫酸、塩酸、弗酸に対し優れた耐食性を有し、Ni-16Cr-16Mo-4W-5Fe-低C-低Si耐食超合金を上回る耐塩酸性、耐弗酸性を示した。
- (3) 大越式摩耗試験において、Co-30Cr-9W-1.7C-1Si耐食耐摩耗合金と同等の耐摩耗性を示した。

樹脂成形時に発生する腐食性ガスは様々な成分を含んでおり、成形機内は複雑な腐食環境であると言える。本研究において開発したNi-22Cr-26Mo-1.4B合金は、様々な酸に対し極めて優れた耐食性を示すことから、このような多様な腐食環境に対応できるものと考えられる。また、樹脂成形機のスクリー材など腐食と摩耗が同時に起こる環境においては、両者が密接に影響した腐食摩耗が進行する。このような環境においても、優れた耐食性と耐摩耗性を両立する本開発合金は優れた寿命が期待される。

本開発合金はガスアトマイズによる粉末製造が可能であることから、溶射や粉末肉盛溶接などのハードフェイスング用途での使用も可能である。

## 参考文献

- 1) Chester T. Sims, Norman S. Stoloff and William C. Hagel: SUPERALLOYS II, John Wiley & Sons, Inc., (1987), 571.
- 2) 長谷川正義: ステンレス鋼便覧, 日刊工業新聞社, (1973), 542.
- 3) 張国鋒, 森下政夫, 稲田真樹, 香山滉一郎: 日本金属学会誌, 63(1999)10, 1255-1261.
- 4) 香山滉一郎, 森下政夫, 張国鋒: 粉体および粉末冶金, 53(2006)5, 419-429.
- 5) 山崎裕司, 高木研一: 熱処理, 39(1999)4, 185-191.
- 6) 渡辺忠雄, 岡山浩直, 駒井正雄, 高木研一, 近藤嘉一: 粉体および粉末冶金, 38(1991)5, 621-626.

■ 著者



澤田 俊之

■ 著者



柳本 勝