

## 技術資料

## Technical Data

高硬度高耐食 Ni 基合金 DSA<sup>®</sup>760 の高温特性

小柳 禎彦\*

High-Temperature Properties of High-Hardness and High-Corrosion-Resistance Ni-Based Alloy “DSA<sup>®</sup>760”

Yoshihiko KOYANAGI

**Synopsis**

DSA<sup>®</sup>760 (Ni-38Cr-3.8Al, mass%) has been applied to various applications at high temperature due to high hardness and high hot-corrosion-resistance. It has been reported that the high-temperature properties of DSA760 are strongly dependent on the lamellar structures. So, this paper introduces such high-temperature properties as the lamellar stability, hardness, tensile properties and creep property at high temperature with consideration of the microstructural characterization. The thermal stability of the lamellar structure is stable up to 700 °C and the hardness at high temperatures is superior to conventional Ni-based alloys. However, the high-temperature strength and creep properties are significantly inferior to precipitation-hardening Ni-based alloys. This is due to the effects of the different dominant microstructural factors on each property. Therefore, in order to use DSA760 properly, it should be necessary to understand actual conditions in various applications.

**1. 緒 言**

世界的な環境規制の高まりにより、さまざまな分野で熱効率の改善や燃費向上技術の開発が行われている。熱効率を上昇させる方法として、燃料の燃焼温度を向上させることが有効だが、それに伴い構成部材の耐熱性向上が必要となる。また、近年、エネルギー動向にも大きな変化が生じており、従来の化石燃料依存からバイオ燃料や水素、それらの組合せなどエネルギーの多様化に向けた技術開発が行われている。さらに、世界的な海洋プラスチックの廃棄問題から、廃棄プラスチックのリサイクル技術開発が急務となっているが、例えば、廃棄プラスチックを燃料として使用する場合、品質が安定しないことが多いため腐食環境が過酷になることがあり、耐高温腐食特性に優れた材料が使用されている。

一般に、過酷な高温環境では Ni 基合金が使用されるが、高温強度の向上には強化相である  $\gamma'$  相の強化、耐高温腐食特性の向上には Cr や Al など保護性の酸化膜を形成する元素の適正化が行われている。本報で紹介する DSA<sup>®</sup>760 (Ni-38Cr-3.8Al, mass% (以降省略)) は、 $\gamma'$  相の析出を駆動力として、 $\alpha$ -Cr を不連続析出させることで微細なラメラ組織を形成し、Ni 基合金にも関わらずマルテンサイト系ステンレス鋼に匹敵する高い硬さを得ることができる<sup>1), 2)</sup>。さらに、Cr 量を多量に含んでおり耐食性や耐高温腐食特性に優れる<sup>3), 4)</sup> ため、高硬度高耐食材料として実用化されている。しかしながら、DSA760 の高温での特性は特異なラメラ組織の影響を強く受けることが報告<sup>5) ~ 7)</sup> されている。そこで、本技術資料では DSA760 の種々の高温特性について、ラメラ組織との関連に注目しながら紹介する。

2020年 10月 20日 受付

\* 大同特殊鋼(株)技術開発研究所, 工博 (Dr. Eng., Corporate Research &amp; Development Center, Daido Steel Co., Ltd.)

## 2. 実験方法

### 2. 1 供試材および試験方法

Table 1 に DSA760 の代表的な成分組成を示す。DSA760 は Ni-38Cr-3.8Al を主成分とし、熱間加工性を改善するため微量の B を添加している。供試材の溶解は真空誘導炉で行い、その後、均質化を実施して鍛造加工で丸棒形状に製造した。DSA760 の基本的な熱処理方法は、固溶化処理で Cr を母相に過飽和に固溶させた後、時効処理でラメラ組織として析出させる。Fig. 1 に、ラメラ組織の模式図を示すが、ラメラ組織は  $\gamma/\gamma'$  相と  $\alpha$ -Cr 相と構成されており、時効処理前の  $\gamma$  相の粒界からラメラ組織が析出してラメラコロニを形成する。ラメラ組織の形成メカニズムについては詳細に報告されており<sup>8)~10)</sup>、室温での特性におよぼす固溶化処理や時効処理条件の影響については報告されている<sup>2), 3)</sup>。高温特性についても室温と同様に固溶化処理条件や時効処理条件の影響を受けると考えられるため、種々の条件にて各熱処理を実施して特性を調査した。各特性の熱処理条件については、それぞれの特性を紹介するときに記載する。

本技術資料では、高温特性として、高温でのラメラ組織の安定性、高温での硬さ、引張特性およびクリープ特性を機械的特性の指標として評価した。

Table 1. Typical chemical composition in mass%.

Material	Ni	Cr	Al	C	B
DSA760	Bal.	38.0	3.8	0.01	0.003

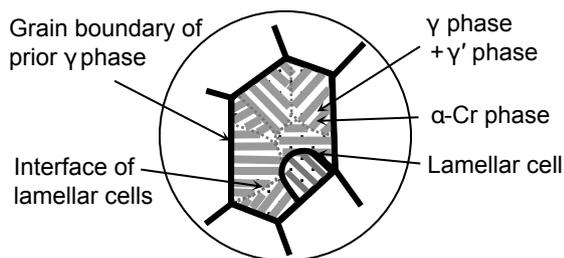


Fig. 1. Schematic illustration of lamellar structure.

## 3. 実験結果

### 3. 1 ミクロ組織

Fig. 2 に代表的な固溶化処理後および時効処理後の光学顕微鏡写真を示す。初期  $\gamma$  相の粒径には固溶化処理温度が強く影響し、粒状  $\alpha$ -Cr が未固溶で残存する固溶化処理条件では粒成長は抑制される<sup>2)</sup>。しかし、Fig. 2 は

粒状  $\alpha$ -Cr が全て固溶する 1180 °C で熱処理を実施しているため、固溶化処理後は  $\gamma$  単相となっている。続いて、700 °C で 16 h 保持の時効処理により、全面がラメラ組織となっているが、光学顕微鏡ではその形態は不明瞭である。そこで、Fig. 3 に SEM (走査型電子顕微鏡) および STEM (走査型透過電子顕微鏡) による観察結果を示す。SEM では微細なラメラ組織が認められ、STEM による観察よりラメラ組織の層間隔は 50 nm 程度と非常に微細であり、ラメラ組織を構成する各相の幅も非常に小さいことがわかる。これまでに、DSA760 の詳細な強化メカニズムについてはこれらの微細なラメラ層間隔に由来すると報告<sup>11)</sup> されており、室温における硬さや強度とラメラ層間隔はホールバッチの関係で整理されることが確認されている<sup>10)</sup>。

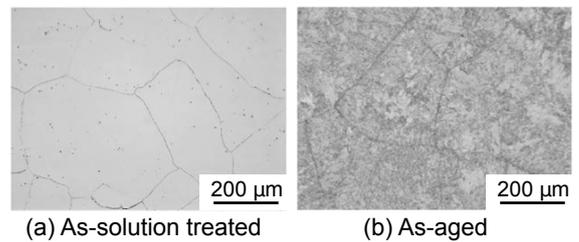


Fig. 2. Optical microscope images of DSA760 in (a) as-solution treated at 1180 °C for 1 h followed by water cooling and (b) as-aged at 700 °C at 16 h followed by air cooling.

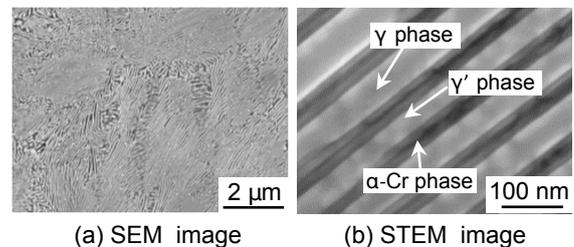


Fig. 3. (a) SEM image and (b) STEM image of lamellar structure after aging treatment at 700 °C for 16 h followed by air cooling.

### 3. 2 高温でのラメラ組織安定性

高温で使用される材料には、その環境に応じた組織の安定性が要求される。そこで、高温でのラメラ組織安定性を調査した。供試材は 1180 °C で 1 h 保持後水冷の固溶化処理後、700 °C で 16 h 保持の時効処理を実施し、その後 600, 700 および 800 °C で最長 1000 h まで高温に保持し、ラメラ層間隔と硬さを調査した。Fig. 4 に時効処理後および各温度で 1000 h 保持後のラメラ組織

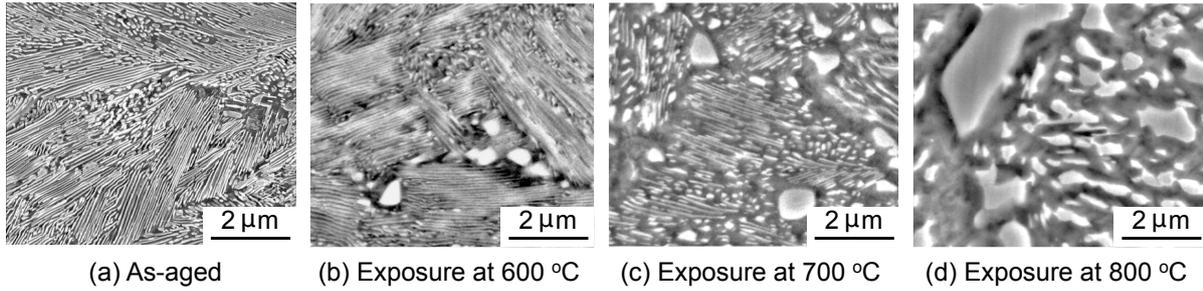


Fig. 4. SEM images of DSA760 in (a) as-aged at 700 °C for 16 h followed by air cooling and exposed at (b) 600, (c) 700 and (d) 800 °C for 1000 h, respectively.

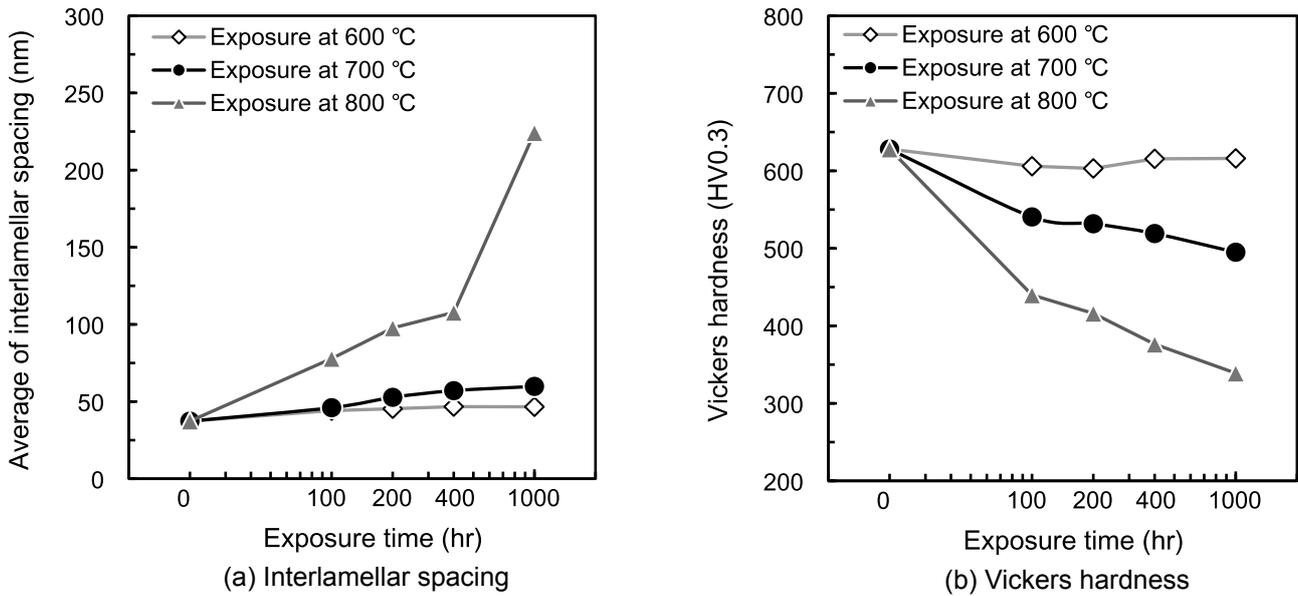


Fig. 5. (a) average of interlamellar spacing and (b) vickers hardness of DSA760 exposed at 600, 700 and 800 °C up to 1000 h.

の SEM 観察結果を示す。時効処理ままではラメラ組織のみが認められ、600 °C 保持では大きな変化は認められないものの、700 °C 保持ではラメラ組織の粗大化が始まり、800 °C 保持ではラメラ組織はほぼ崩壊し、一部は塊状に凝集している。Fig. 5 に各温度で最長 1000 h まで保持したときのラメラ層間隔と硬さを示す。SEM 観察結果と同様に、600 °C 保持ではラメラ層間隔の変化は小さく、700 °C においても 200 h を超えるとわずかに粗大化が始まるが、800 °C 保持では急激にラメラ組織は粗大化する。硬さについては、ラメラ層間隔の粗大化とともに低下しており、ラメラ組織の安定性は保持温度の影響を強く受けることがわかる。

### 3. 3 高温硬さ

DSA760 は室温で非常に高い硬さを示し、700 °C を超えると硬さは急激に低下するものの、従来の Ni 基合金と比較して十分高い<sup>3)</sup>。そこで、高温での硬さにおよぼ

す時効処理の影響を調査した。供試材は 1100 °C で 1 h 保持後水冷の固溶化処理後、600, 700 および 800 °C で 16 ~ 24 h 保持の時効処理を実施し、その後最高 900 °C までの硬さを調査した。Fig. 6 に、各時効処理後の高温硬さを示す。時効処理温度が低いほど硬さは高く、温度の上昇とともに硬さは低下する。また、いずれもそれぞれの時効処理温度までは硬さの低下は比較的緩やかだが、時効処理温度を超えると急激に硬さは低下し、900 °C ではいずれの時効処理条件においても硬さは同程度になる。以上より、高温での硬さが必要な場合は、使用温度に合わせた時効処理温度にすることが望ましいと考えられる。

### 3. 4 高温引張特性

一般に、硬さと強度は相関があると考えられるため、高い高温硬さを示す DSA760 は高温強度も期待される。また、室温では初期  $\gamma$  相粒径が小さいほど強度 - 延性バ

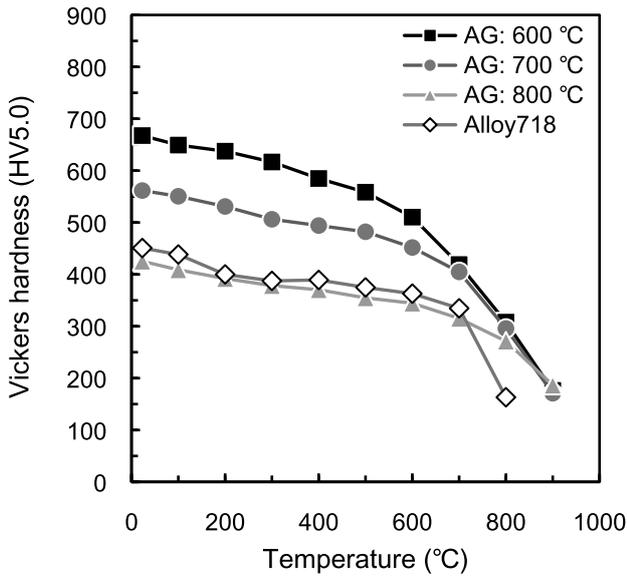
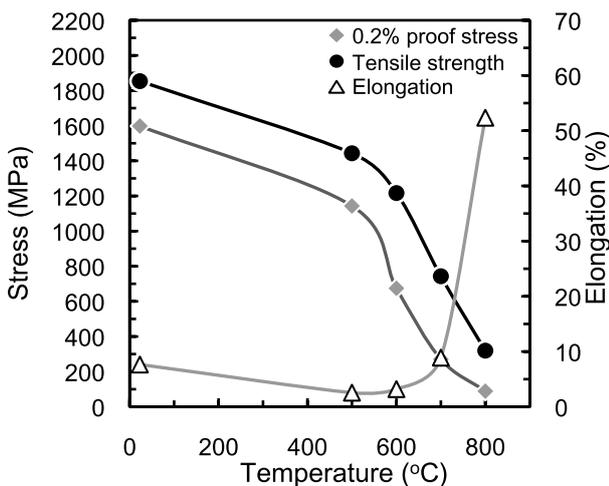
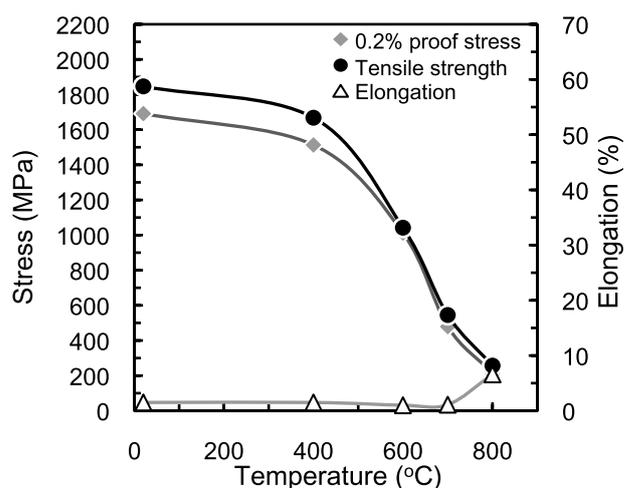


Fig. 6. Vickers hardness of DSA760 aged at 600, 700 and 800 °C for 16 h followed by air cooling at elevated temperatures.

ランスに優れることが報告<sup>3)</sup>されており、高温特性についても同様に初期 $\gamma$ 相粒径の影響を調査するため、1100 °C (初期 $\gamma$ 相粒径: 46  $\mu\text{m}$ ) および 1180 °C (初期 $\gamma$ 相粒径: 253  $\mu\text{m}$ ) で 1 h 保持後水冷の固溶化処理後、700 °C で 16 h 保持の時効処理を実施した供試材について、800 °C までの引張特性を調査した。Fig. 7 に 800 °C までの高温引張特性を示す。いずれも 500 °C 程度までは強度の低下は緩やかだが、600 °C を超えると強度は急激に低下する。一方、伸びについては 700 °C 程度まではおおむね一



(a) Solution treated at 1100 °C



(b) Solution treated at 1180 °C

Fig. 7. Tensile properties of solution treated at (a) 1100 and (b) 1180 °C for 1 h followed by water cooling with aged at 700 °C for 1 h followed by air cooling at elevated temperatures.

定だが、700 °C を超えると急激に上昇する。固溶化処理温度の影響は、1100 °C 固溶化処理材は、1180 °C 固溶化処理材と比較して、いずれの温度でも 0.2% 耐力は低いものの延性が高い。引張強度は高温では高くなるが、これは延性が高いために加工硬化が生じたためと考えられる。なお、いずれの固溶化処理条件においても、700 °C 以上の高温強度は高温硬さから期待される強度よりは低い。これは、DSA760 の硬さは本質的にラメラ組織に起因するため、高温でもラメラ組織が安定な場合は高い硬さが得られる。一方で、引張負荷では主に初期 $\gamma$ 相粒界で変形が生じるため、ラメラ組織の安定性に関わらず初期 $\gamma$ 相粒界の強度に律速される。そのため、初期 $\gamma$ 相粒径は 0.2% 耐力や伸びに影響するものの、いずれにしても DSA760 においては高温硬さと高温強度を律速する組織因子が異なる点に注意が必要となる。

### 3. 5 クリープ特性

これまでにラメラ組織の安定性と高温での引張特性を調査し、DSA760 の高温特性は特徴であるラメラ組織に大きく影響を受けることを確認した。そこで、高温での組織安定性が影響するクリープ特性について調査した。クリープ試験は、1180 °C で 1 h 保持後水冷の固溶化処理後、700 °C で 16 h 保持の時効処理を実施し、600 ~ 800 °C で種々の負荷応力で実施した。Fig. 8 に、DSA760 のクリープ特性と比較として析出強化型 Ni 基合金である Alloy80A と固溶強化型 Ni 基合金である Alloy600 を記載した。なお、Alloy80A は 1080 °C で 1 h 保持後水冷の固溶化処理後、700 °C で 16 h 保持後空冷の時効処理を実施

し、Alloy600 は 1000 °C で 1 h 保持後水冷の固溶化処理を実施した。DSA760 のクリープ特性は、Alloy80A より明らかに劣り、高温での強化相として活用される  $\gamma'$  相が析出するにも関わらず Alloy600 と同程度である。続いて、クリープ特性におよぼす初期  $\gamma$  相粒径の影響を調査するため、固溶化処理温度を 1100 ~ 1200 °C と変化させた後、700 °C で 16 h 保持後空冷の時効処理を実施した供試材について 700 °C で 100 MPa のクリープ試験を実施した。Fig. 9 に、種々の初期  $\gamma$  相粒径における最小クリープ速度を示すが、初期  $\gamma$  相粒径が大きい、つまり、固溶化処理温度が高いほど最小クリープ速度は低下するものの、大幅な改善には至らず、 $\gamma$  相を強化相とする析出強化型 Ni 基合金より劣る。クリープ変形のメカニズムについては詳細に報告されており、初期  $\gamma$  相粒径やラメラコロニ界面でラメラ組織が崩壊し、同部で形成された  $\gamma$  相が優先的に変形するためクリープ特性が低いとされている<sup>5), 6)</sup>。そのため、クリープ特性についても高温強度と同様に、高温硬さとは特性を律速する組織因子が異なるため、高温で長時間応力が負荷される場合など使用環境には注意が必要となる。

## 4. 結 言

微細なラメラ組織を有する DSA760 の高温特性について、ラメラ組織との関連に注目して紹介した。DSA760 のラメラ組織は 700 °C 程度までおおむね安定で、硬さの低下も小さいが、800 °C では著しくラメラ組織の安定性は低下する。また、高温で高い硬さを示すものの、引張強度やクリープ特性は、硬さから期待されるほど高くはない。これらは、DSA760 特有のラメラ組織に起因し、種々の高温特性がどのような組織因子に律速されるかを理解することが必要となる。特に、高温強度とクリープ特性については特異な組織因子が影響しているため改善することは難しいが、700 °C までであれば長時間保持後の硬さや高温硬さは従来の Ni 基合金と比べて優れるため、材料特性を理解することで高温材料として適用できる分野が広がると期待される。

(文 献)

- 1) M. Kawase, H. Emoto, M. Kikuchi: Phase Transformation, 87(1987), 254.
- 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: 電気製鋼, 83(2012), 1, 69.

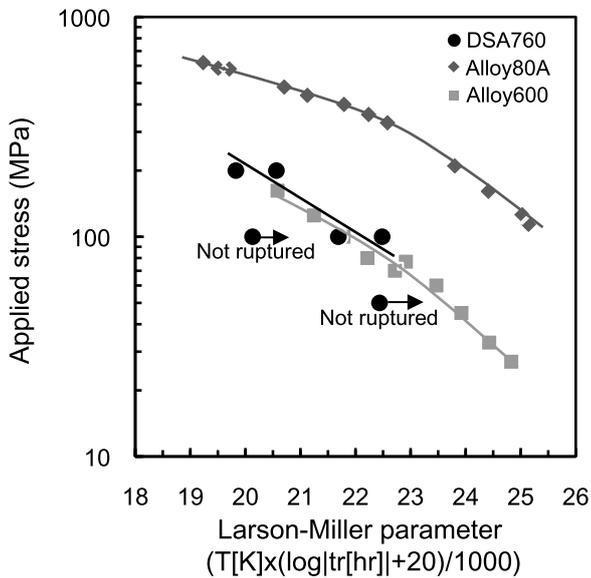


Fig. 8. Creep properties of DSA760 after aging treatment at 700 °C for 1 h followed by air cooling with solution treatment at 1180 °C for 1h followed by water cooling and comparison with conventional Ni-based alloys of Alloy80A and Alloy600.

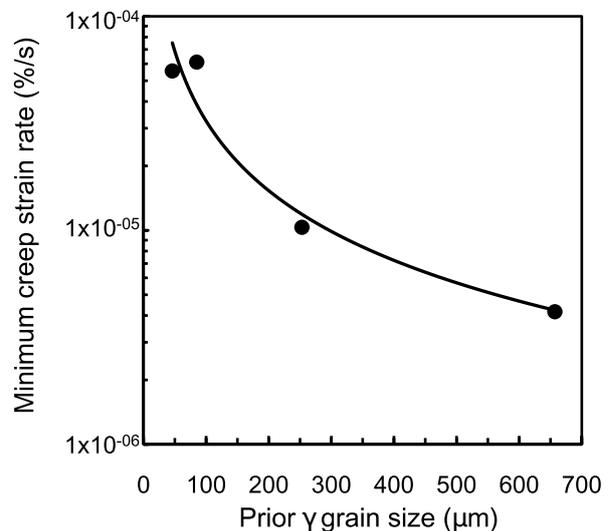


Fig. 9. Relationship between minimum creep strain rate and prior  $\gamma$  grain size under 100 MPa at 700 °C. Each  $\gamma$  grain size is obtained by different solution treatment conditions.

- 4) 小柳禎彦, 永冶仁, 高林宏之, 大崎元嗣: 電気製鋼, 87(2016), 2, 65.
- 5) Y. Koyanagi, H. Takabayashi, S. Ueta, K. Cho, H. Y. Yasuda: Mater. Sci. Eng. A, 766(2019), 138333.
- 6) 小柳禎彦, 高林宏之, 安田弘行: 電気製鋼, 90(2019), 2, 71.
- 7) Y. Koyanagi, H. Takabayashi and H. Y. Yasuda: Joint EPRI-123HiMAT International Conference, Proceedings, (2019), 398.
- 8) 植田茂紀, 清水哲也, H. K. D. H. Bhadeshia: 電気製鋼, 77(2006), 2, 133.
- 9) 植田茂紀, 清水哲也, 梶原正憲: 電気製鋼, 79(2008), 3, 177.
- 10) 小柳禎彦, 高林宏之, 安田弘行: 電気製鋼, 89(2018), 2, 65.
- 11) Y. Koyanagi, S. Ueta, T. Kawasaki, S. Harjo, K. Cho and H. Y. Yasuda: Mater. Sci. Eng. A, 773(2020), 138822.



小柳禎彦