

# Co-Mo-Cr-Si系耐摩耗合金の諸特性に及ぼす Nb, W置換の影響

Effects of Nb or W Substitution on Properties of Co-Mo-Cr-Si Alloy with High Wear Resistance.

長谷川 浩之\*<sup>1</sup> 澤田 俊之\*<sup>2</sup>

Hiroyuki HASEGAWA, Toshiyuki SAWADA

**Synopsis:** Wear resistant Co-Mo-Cr-Si alloys have been used for various applications. In this study, to improve its wear resistance some of Mo content in typical Co-Mo-Cr-Si alloy was substituted for Nb or W and the effects of these substitutions on various properties of centrifugal cast ingots were examined.

As a result, some of Mo content of laves phase composition ( $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ ) was replaced by Nb or W. In microstructure observation, coarse primary crystal of laves phase was observed in Nb substitution alloy. Eutectic structure in W substitution alloy was coarsened. Nb substitution alloy showed higher Rockwell hardness and lower bending strength comparing with Base alloy. On the other hand W substitution alloy showed lower Rockwell hardness and comparable bending strength to Base alloy. The wear resistance of Nb substitution alloy was improved comparing with Base alloy by Ohgoshi-type abrasion test with 0.099, 0.78 and 3.62 m/s in sliding speeds. The wear resistance of W substitution alloy was improved comparing with Base alloy only with 3.62 m/s in sliding speed.

**Key words:** Cobalt-based wear resistant alloy; additive element; hardness; wear resistance; oxidation resistance

## 1. 緒言

耐摩耗性を有するCo基合金は、石油・ガスプラント、エンジンバルブ、発電設備等、幅広い分野で使用されている。また、鑄造法や粉末冶金法により作製された構造材料として用いられる他に、溶射材料、肉盛材料等としても用いられる。これらCo基合金は耐摩耗性改善のために利用する硬質相により大きく2種類に分類できる。Cr系、W系炭化物を主に利用するCo-Cr-W-C合金と、Co-Mo系珪化物を主に利用するCo-Mo-Cr-Si合金である<sup>1)</sup>。

Co-Mo-Cr-Si合金は、硬質相である $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$  (Laves相)の初晶と、Co固溶体および $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ の共晶からなる過共晶組織を有し<sup>2)</sup>、以下に示すように $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ が有する特徴的な挙動により、他合金には見られない摩擦・摩耗特性を示すことが知られている。 $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ は、常温においてピッカース硬さが1000~1200HV程度であることから相手攻撃性が低いと考えられ<sup>3)</sup>、さらに、高温において硬さの低下幅が小さく<sup>4)</sup>、Mo系酸化物を形成することによる自己潤滑作用も有すると考えられている<sup>5, 6)</sup>。 $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ が有するこのような特徴から、Co-Mo-Cr-Si合金は、常温および高温において潤滑が困難な環境でも、耐摩耗性、耐凝着

性に優れる合金として使用される<sup>5)</sup>。

一方、Laves相は、原子半径比が1.2:1付近となるA元素とB元素からなる $\text{AB}_2$ 型を基本とした金属間化合物であり、 $\text{MgZn}_2$  (C14)型、 $\text{MgCu}_2$  (C15)型、 $\text{MgNi}_2$  (C36)型の3種の構造がある<sup>7)</sup>。 $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ は、A元素をMo、B元素をCoとし、Coの25%をSiに置換した $\text{Mo}(\text{Co}_{0.75}\text{Si}_{0.25})_2$ と記述できるLaves相であり<sup>8)</sup>、六方晶構造を有する $\text{MgZn}_2$ 型である。

本研究では、耐摩耗性、耐凝着性に優れたCo-Mo-Cr-Si合金におけるMoをNb, Wに原子比で1/2置換し、本合金の各種特性に影響を与えるLaves相の組成を変化させることを狙った合金を作製、評価した。Nb, Wの原子半径はそれぞれ1.43, 1.37Åであり、 $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ のA元素であるMoの1.36Åと比較的近い。また、B元素であるCo (1.25Å)との原子半径比は、Nbが1.14, Wが1.10であり、Moの1.09と比較し、両元素ともLaves相を形成する原子半径比の理論値 (1.22)<sup>8)</sup>に近い。さらに、 $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ と同様の $\text{MgZn}_2$ 型のLaves相として、 $\text{Co}_3\text{Nb}_2\text{Si}$ <sup>9)</sup> および $\text{Co}_3\text{W}_2\text{Si}$ <sup>10)</sup>の化学量論比からなるLaves相の存在が報告されている。これらのことから、Co-Mo-Cr-Si合金におけるMoの1/2をNb, Wに置換することで、 $\text{Co}_3(\text{Mo}_{(1-x)}\text{Nb}_x)_2\text{Si}$ ,  $\text{Co}_3(\text{Mo}_{(1-y)}\text{W}_y)_2\text{Si}$ の組成を有するLaves相を生成できると考えた。

\*1 粉末事業部 粉末技術部 開発営業グループ

\*2 粉末事業部 粉末技術部 技術グループ, 博士 (工学)

またさらに、Mo, Nb, WはCo中の固溶限がそれぞれ異なり、Co-Mo-Cr-Si合金におけるCo固溶体中のA元素 (Mo, Nb, W) の合計含有量も変化すると考えられた。これにともない、Laves相生成量やミクロ組織も変化すると考えられ、これらが機械的特性にも影響すると予想された。しかしながら、過去にCo-Mo-Cr-Si合金において組成の一部をNb, Wに置換し、諸特性に及ぼす影響を報告した例はほとんど見られない。そこで、本報告では、Co-Mo-Cr-Si合金のMoの1/2をNb, Wに置換することによる、ミクロ組織、酸化特性、機械的特性および耐摩耗性への影響を基礎検討することを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2.1. 鑄造材の作製と化学成分

耐火物坩堝を用い、減圧Ar雰囲気中で原料を誘導溶解し、銅鑄型に遠心鑄造した。溶解量は約200gで、 $\phi 35 \times 20$ mm程度の鑄造材を得た。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) 結果をTable 1に示す。代表的なCo-Mo-Cr-Si合金であるCo-29%Mo-8.5%Cr-2.5%Si (mass%) を狙った組成がBaseであり、

原子比でBaseのMoの1/2をNbに置換した組成がAlloy-1, Wに置換した組成がAlloy-2である。また、作製した鑄造材は、いずれの試料もCo (FCC) と $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ から構成されることをX線回折パターンにて確認した。なお、以降では試料名をTable 1に示す通りとする。

Table 1 Results of ICP analysis of test ingots.

	Co	Mo	Cr	Si	Other	
Base	Bal.	27.29	8.64	2.86	-	mass%
	Bal.	17.88	10.44	6.40	-	at%
Alloy-1	Bal.	14.62	8.11	2.78	14.15Nb	mass%
	Bal.	9.62	9.85	6.25	9.62Nb	at%
Alloy-2	Bal.	13.05	7.44	2.46	24.68W	mass%
	Bal.	9.79	10.30	6.30	9.66W	at%

### 2.2. 鑄造材の諸特性評価

基礎物性を評価するため、鑄造材から切り出した研磨試料を用い、SEMによるミクロ組織観察およびEDX分析を実施した。酸化特性は試験片を大気中973Kで1h保持し、「増

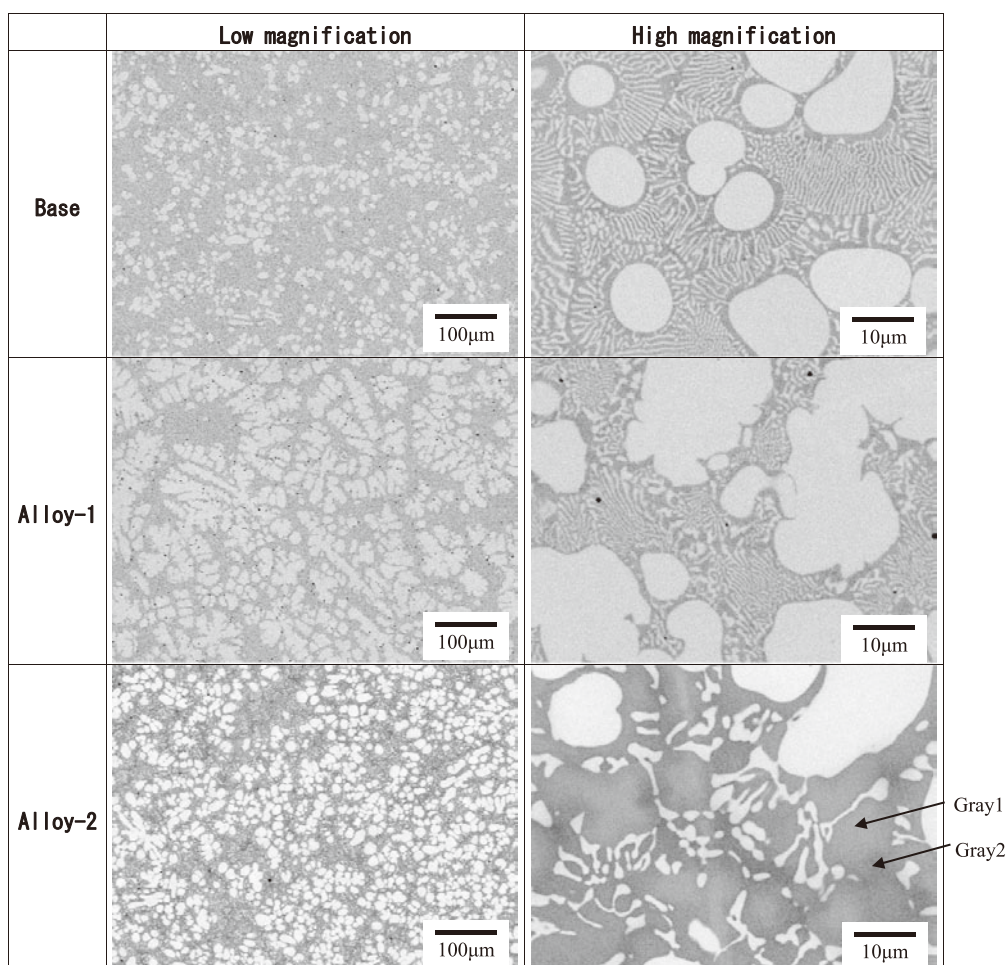


Fig.1 Back scattered electron images of Base, Alloy-1 and Alloy-2 test ingots.

加重量/試験片表面積」で評価した。機械的特性としてロックウェル硬さ、抗折強度、高温硬さを評価した。抗折強度は鑄造材から2×2×20mm程度の試験片を作製し、支点間距離10mmの3点曲げ抗折試験にて評価した。

耐摩耗性は、大越式摩耗試験にて、相手材としてSCM420(約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0.099, 0.78, 3.62m/sに変化させ評価した。

なお、一部の評価には比較材としてNi基自溶合金であるNi-13%Cr-3%B-4%Si-0.6%C-5%Fe(mass%, 以下, SF-5と記す)の遠心鑄造材を用いた。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1. 鑄造材の組織および酸化特性

Fig.1に各鑄造材のSEMによる低倍率および高倍率で撮影した反射電子像を示す。いずれの鑄造材も初晶と共晶組織からなる過共晶組織である。低倍率で撮影した反射電子像からわかるように、Alloy-1はBase, Alloy-2と比較し白色相の初晶が粗大かつ面積が多い組織となっている。また、高倍率で撮影した反射電子像からわかるようにAlloy-2はBase, Alloy-1と比較し共晶組織が粗い。

Table 2に反射電子像における白色相と灰色相のEDX分析結果を示す。EDX分析結果とX線回折結果から、反射電子像におけるBaseの白色相は $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ 、灰色相はCo(FCC)であり、Alloy-1の白色相はMoの一部がNbに置換した $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ 、灰色相はCo(FCC)であると考えられる。また、Alloy-2の白色相はMoの一部がWに置換した $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ 、灰色相はCo(FCC)と考えられる。なお、Alloy-2の灰色相には濃色部(Gray1)と淡色部(Gray2)が認められるが、これはCo(FCC)におけるW濃度偏析によるものと考えられる。

Table 2 Results of EDX analysis of test ingots.(at%)

		Co	Mo	Cr	Si	Other
Base	White	53	30	7	11	-
	Gray	77	8	12	3	-
Alloy-1	White	54	13	7	11	14Nb
	Gray	77	4	15	2	2Nb
Alloy-2	White	53	13	8	9	19W
	Gray1	75	6	12	3	5W
	Gray2	74	5	14	4	3W

評価した全供試材の白色相は、原子比においてCo, Cr, Si量およびMo, Nb, Wの合計量が概ね同等であることが

ら、Nb, W置換により $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ におけるMoの一部がそれぞれNb, Wに置換されたと考えられる。

一方、Co(FCC)のMo, Nb, Wの合計量(at%)は、Base, Alloy-2に対し、Alloy-1が低い。これは、Coに対するNbの固溶限が、Mo, Wよりも小さいことに起因すると考えられ、これによって、 $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ の初晶および生成量が大きくなったと推察される。

次に酸化特性を評価した。酸化増量はBaseが1.8g/m<sup>2</sup>、Alloy-1が3.2g/m<sup>2</sup>、Alloy-2が4.7g/m<sup>2</sup>であった。Baseと比較し、Alloy-1, Alloy-2は973Kにおいて酸化物を生成しやすい傾向が認められた。

#### 3.2. 鑄造材の機械的特性

Fig.2に各鑄造材のロックウェル硬さの結果を示す。Baseの硬さは57HRCであるのに対し、Alloy-1は60HRCと増加し、Alloy-2は54HRCと低下している。Alloy-1の硬さが増加した理由は、Fig.1で示したように硬質な $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ が多いためと考えられ、Alloy-2の硬さが低下した理由はBase, Alloy-1とは異なり、共晶部に生成する $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ が少ないためと考えられる。

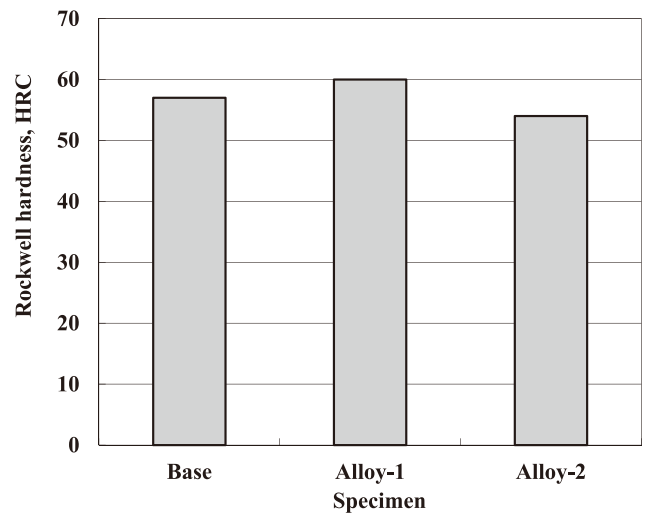


Fig.2 Rockwell hardness of test ingots.

Fig.3に各鑄造材の抗折強度を示す。BaseとAlloy-2は概ね同等の抗折強度を示し、Alloy-1の抗折強度はこれらより低下しSF-5と同等であった。Alloy-1の抗折強度がBase, Alloy-2と比較し、低下する原因は、Fig.1に示したとおり、Base, Alloy-2と比較し $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ が粗大なためと考えられる。ただし、耐摩耗合金として遠心鑄造法でも使用されているSF-5と同等であるため、実用可能な抗折強度は確保していると考えられる。

Fig.4に高温硬さを示す。Baseと比較しAlloy-1は全温度域で高い硬さを示し、Alloy-2は1073Kを除き低い硬さを示した。また、SF-5と比較し、Base, Alloy-1, Alloy-2は、

常温でのビッカース硬さは低いものの、温度上昇にともなう硬さ低下が小さく、873K以上ではいずれも高い値を示した。このように、高温において硬さ低下幅が小さいことは、 $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ を硬質相とするCo-Mo-Cr-Si合金の特徴であり、Nb, W置換した合金でもこの特性を維持していると考えられる。

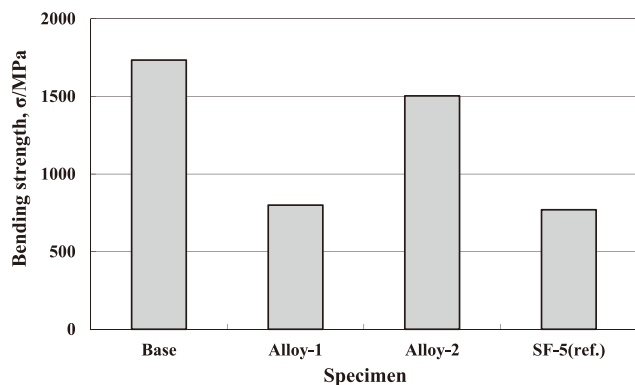


Fig.3 Bending strength of test ingots and SF-5(ref.).

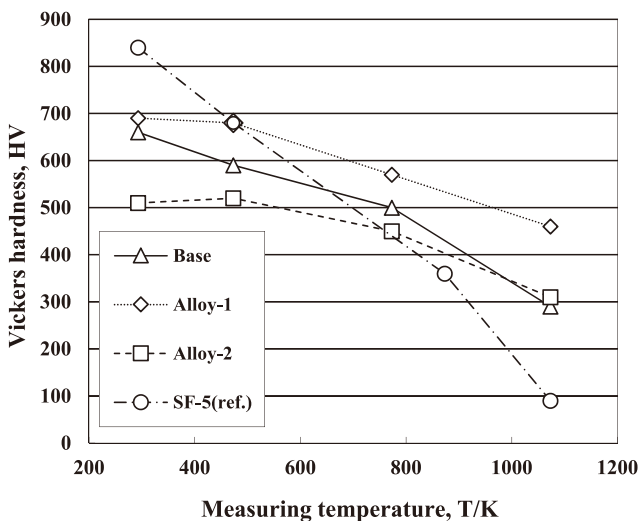


Fig.4 High temperature Vickers hardness of test ingots and SF-5(ref.).

### 3.3. 鋳造材の耐摩耗性

Fig.5に耐摩耗性試験の結果を示す。評価した摩擦速度範囲において、Alloy-1はBaseに比べ優れた耐摩耗性を示す。Alloy-2は摩擦速度が0.099m/sではBaseに比べ耐摩耗性が劣るがその他の摩擦速度領域ではBaseよりも優れた耐摩耗性を示す。また、Base, Alloy-1, Alloy-2のいずれも摩擦速度が0.78m/sで比摩耗量が著しく増大する。以下、0.78m/sにおいてBaseを例とし比摩耗量が増大した原因と、3.62m/sにおいてBaseの比摩耗量がAlloy-1, Alloy-2と比較して大幅に増加した原因について解析する。

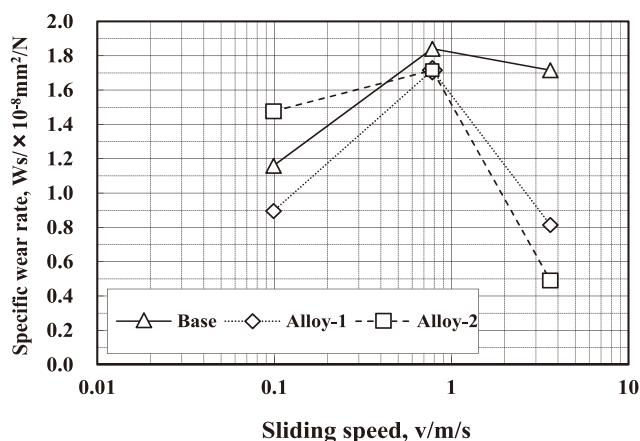


Fig.5 Specific wear rate of test ingots.

Fig.6にBaseの各摩擦速度で行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FeとOのマッピング分析を示す。摩擦速度0.099m/sでは相手リング表面でOの高い部位が認められた。Oの高い部位ではO以外にFeのみが検出され、鉄の酸化物が形成されていると考えられる。Alloy-1, Alloy-2でも同様にこの様子が観察されており、この摩擦速度では鉄の酸化物により摩擦界面が潤滑され、マイルドな摩耗形態に遷移していると考えられる。なお、この摩擦速度0.099m/sにおいて、比摩耗量はロックウェル硬さ (Fig.2) と逆相関になっていることから、耐摩耗性に対し鋳造材の硬さが支配的であると考えられる。

摩擦速度0.78m/sでは相手リング表面に付着物は認められない (Fig.6)。Alloy-1, Alloy-2でも同様にこの様子が観察された。したがって、摩擦速度0.78m/sでは相手リングとBase, Alloy-1, Alloy-2の試験片プレートが直接摩擦しあい、シビアな摩耗が継続し、比摩耗量が増大していると考えられる。

摩擦速度3.62m/sでは一部Oの高い部位が認められ (Fig.6)、Alloy-1, Alloy-2でも同様にこの様子が観察された。しかし、その他の元素のマッピングで摩擦速度3.62m/sではBaseとAlloy-1, Alloy-2には大きな差異が見られた。これらについて、Base, Alloy-1, Alloy-2の3.62m/sでの相手リング表面のFeおよびCoのEPMA分析をFig.7に示す。Baseでは相手リング表面に試験片プレートの主元素であるCoの付着が少ないのに対し、Alloy-1, Alloy-2では相手リング表面に試験片プレートの主元素であるCoが30%程度検出される。また、Fig.8に各組成の摩擦速度3.62m/sで行なった大越式摩耗試験後の試験片プレートの表面を示す。Baseには相手リング材の主成分であるFeがわずかに認められる。一方、Baseに対しAlloy-1, Alloy-2は相手リングの主成分であるFeが試験片プレートの主成分であるCoとともに高濃度に表面に認められる。このように、大越式摩耗試験後の相手リング表面と試験片プレート表面の分

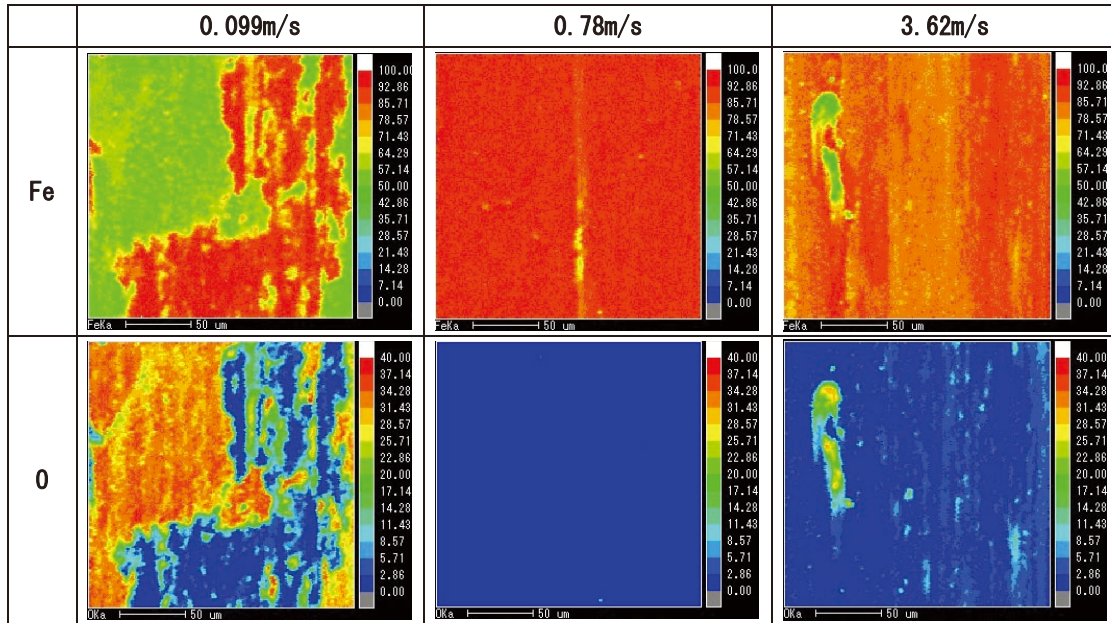


Fig.6 Iron and Oxygen distribution mapping by EPMA on friction ring surface against Base ingot after Ohgoshi-type abrasion test.

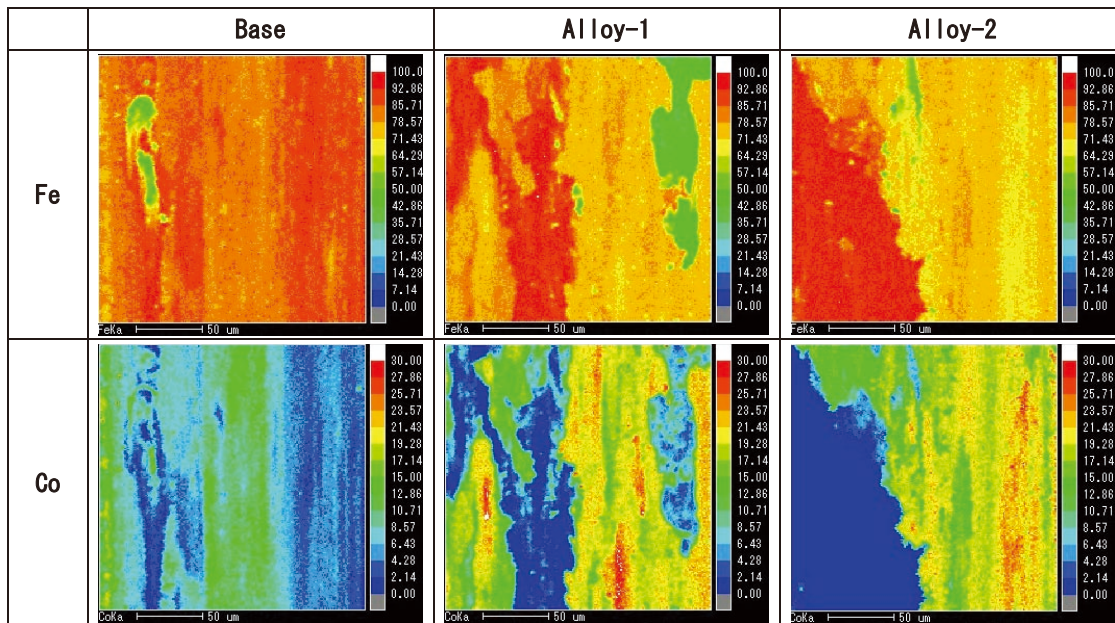


Fig.7 Iron and Cobalt distribution mapping by EPMA on friction ring surface after Ohgoshi-type abrasion test at 3.62m/s in sliding speed.

析から摩擦速度3.62m/sではAlloy-1, Alloy-2は相手リング成分と試験片プレート成分が混合された移着物が摩擦界面に存在していると推測される。この移着物の存在が摩耗形態をシビアからマイルドに変化させ、3.62m/sにおけるAlloy-1, Alloy-2の比摩耗量を低下させたと考えられる。

さらに、摩擦速度3.62m/sでの試験後の試験片プレート

の摩耗痕を、幅方向の中央で摩擦方向に切断し、摩擦表面部の断面を研磨し観察した。例としてBaseにおける摩擦表面部の断面の反射電子像をFig.9に示す。Baseの摩擦表面部には、Fig.9に示すように主に脆性な初晶部を伝播するクラックが多数認められた。このようなクラックについて、各鋳造材の摩耗痕底1mm長さの範囲で観察した結果、

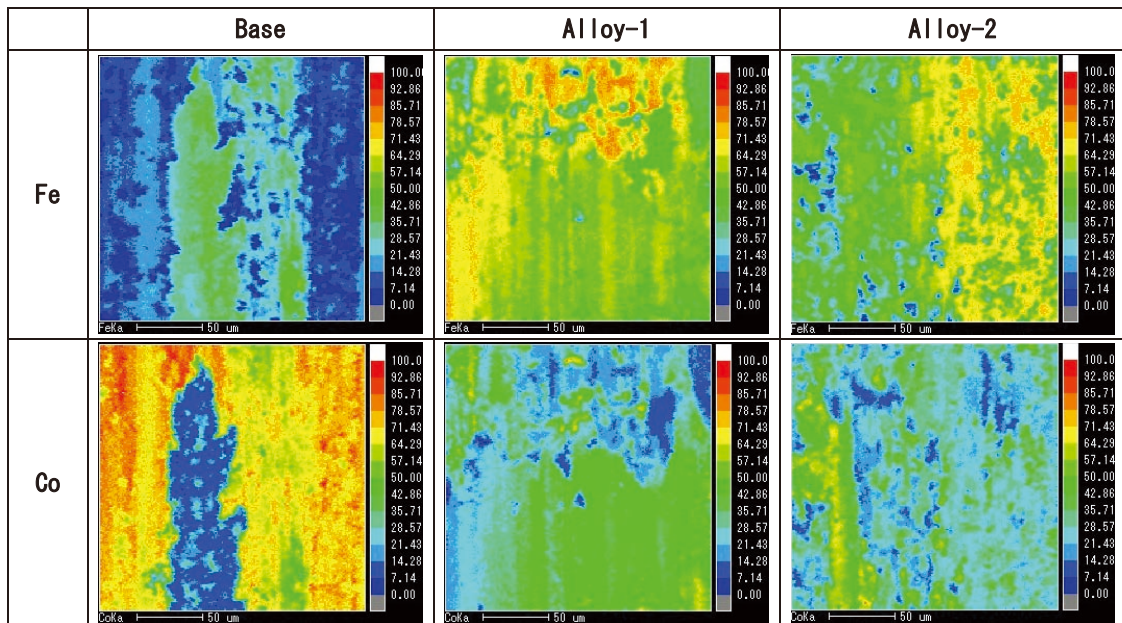


Fig.8 Iron and Cobalt distribution mapping by EPMA on sliding surface of test ingot after Ohgoshi-type abrasion test at 3.62m/s in sliding speed.

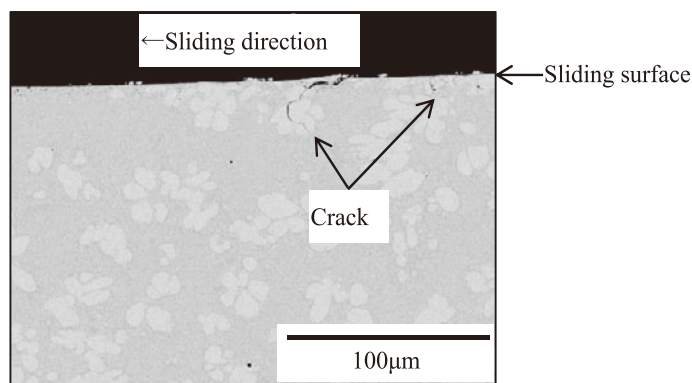


Fig.9 Cross-sectional back scattered electron image of friction surface of Base ingot after Ohgoshi-type abrasion test at 3.62m/s in sliding speed.

Baseには23本が認められたのに対し、Alloy-1が7本、Alloy-2が2本であり、比摩耗量の順位と一致することがわかった。このように、摩擦速度3.62m/sにおいては、耐摩耗性に対し摩擦表面の機械的な破壊が支配的であると考えられる。また、Fig.3に抗折強度を示したように、Alloy-1、Alloy-2の機械的強度はBaseと同等以下であるにもかかわらず摩擦表面のクラック本数がBaseより著しく少なく、比摩耗量も小さい。したがって、Baseと比較しAlloy-1、Alloy-2は試験中の摩擦係数が低く、摩擦面に発生する引張応力が低かったものと推察される。このことは、Fig.7, 8に示した摩擦表面の移着物の生成により、摩耗形態がシビアからマイルドに遷移したことが影響していると考えられる。

#### 4. まとめ

Co-Mo-Cr-Si合金のMoの1/2をNb, Wに置換することによる、ミクロ組織、酸化特性、機械的特性および耐摩耗性への影響を基礎検討した。その結果、得られた知見を以下に示す。

- (1)  $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ 相のMoの一部がNb, Wに置換されたLaves相が生成した。Nbを置換することで $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ の初晶は粗大化する傾向が見られ、Wを置換することで、共晶組織が粗大化する傾向が見られた。
- (2) Nb置換は硬さが向上、抗折強度が低下し、W置換は硬さが低下した。これらの変化は、初晶のサイズ、生成

量および共晶組織の変化にともなうものと考えられる。

- (3) 大越式摩耗試験において、Nb置換は全試験摩擦速度範囲で良好な耐摩耗性を示した。W置換は高摩擦速度域において良好な耐摩耗性を示した。さらに、大越式摩耗試験後の試験片の摩擦面観察から、高摩擦速度域におけるNb、W置換の耐摩耗性改善には、相手リングとの摩擦係数の低下が影響していると推察された。

以上の結果からCo-Mo-Cr-Si合金のMoの1/2をNb、Wに置換することによる、ミクロ組織、酸化特性、機械的特性に与える影響が明らかとなり、さらに、これら元素の置換により、本合金系において最も重要な特性である耐摩耗性を向上させることが可能であることがわかった。

### 参考文献

- 1) James B. C. Wu and James E. Redman:Welding J, 73 (1994) , 9, 63.
- 2) A. Halstead and R. D. Rawlings:Met Sci 18 (1984) , 10, 491.
- 3) 田中浩司, 斉藤卓, 志村好男, 森和彦, 河崎稔:豊田中央研究所R&Dレビュー, 28 (1993) 3, 35.
- 4) Sydeny Nsoesie, Rong Liu, Kuan Jiang and Ming Liang:International Journal of Material and Mechanical Engineering, 2 (2013) 3, 48.
- 5) R. D. Schmidt, and D. P. Ferriss:Wear, 32 (1975) 3, 279.
- 6) Peterson, M. B. , Johnson, R. L. and Florek, J. J. :ASLE Trans. , 2 (1960) , 225
- 7) 小林幸友:日本金属学会会報, 22 (1983) 7, 626.
- 8) D. I. Bardos, K. P. Gupta and Paul A. Beck:Transaction of The Metallurgical Society of Aime, 221 (1961) , 1087.
- 9) Gupta K. P. :J Phase Equilibria Diffus, 31(2010) 3, 308.

### ■ 著者



長谷川 浩之



澤田 俊之