

CoCrWC系合金の諸特性に及ぼすFe, Ni添加の影響

Influences of Fe and Ni additions on various characteristics of CoCrWC based alloys

越智 亮介*1 澤田 俊之*2

Ryosuke OCHI and Toshiyuki SAWADA

Synopsis: Corrosion-resistant and wear-resistant CoCrWC alloys have been used in various applications. In this study, Fe and Ni were added to CoCrWC alloy with an amount of each element fixed the same, and various properties were investigated.

Although Rockwell hardness decreased with the addition of Fe and Ni, corrosion resistance to hydrofluoric acid was improved. The cross-sectional observation of test piece surface after hydrofluoric acid aqueous solution test revealed that Co-matrix phase was mainly eluted. In order to clarify the influence of Fe and Ni, corrosion resistance test in hydrofluoric acid was carried out for rapidly quenched ribbons of which compositions were the same as the matrix compositions of CoCrWC alloys. As a result, it was confirmed that Ni addition suppressed the elution into hydrofluoric acid and it was assumed that Ni increase in matrix phase improved the corrosion resistance of CoCrWC alloys.

Key words: Cobalt-based alloy; Hardness; Corrosion resistance; Addition of Fe and Ni

1. 緒言

ステライト®に代表されるCoCrWC系合金は、耐食性、耐摩耗性、耐熱性に優れ、樹脂成型機の部品、エンジンバルブ、耐熱ロールなど、様々なアイテムに適用されている(ステライト®はケナメタルステライトグループの登録商標)。本系合金は、溶製法や粉末冶金法によるバルク体のほか、粉体肉盛、レーザー肉盛、粉末押出法によるクラッド材としても用いられる。

CoCrWC系合金をクラッド材として用いる場合、クラッド母材からの成分拡散は避けられず、クラッド工法やクラッド厚さにより影響は異なるが、拡散元素によりクラッド層の特性は変化する。例えば粉体肉盛法では、母材からの成分拡散は数%にもなる。特に母材として多く用いられる鉄鋼材料の主成分であるFeはCo合金の耐食性を低下させることから¹⁾、CoCrWC系合金が本来有している高い耐食性を、クラッド層として維持するための検討は重要である。

そこで本研究では、CoCrWC系合金に耐食性改善のための元素を添加することで、母材からのFeの混入による耐食性低下を補うことに着目した。耐食性改善のための添加元素として、CoCrWC系合金と同様にCo合金であるCoCrMo系合金において、弗酸に対する耐食性改善に効果があるNi²⁾を選択した。なお、弗酸に対する耐食性は、CoCrWC系合金の用途のひとつである弗素樹脂成形機用の部品とし

て重要な特性である。本報では、母材からの成分拡散を想定した数水準のFe含有量に、これと同量のNiを添加することによる高い耐食性の維持について検討した結果を報告する。さらに、機械的特性に及ぼすFe, Ni添加の影響についても併せて報告する。

2. 実験方法

汎用のCoCrWC系合金であるCo-2.65C-31Cr-13Wをベース合金として、FeとNiを各0%~8%まで同量添加した5組成の粉末をガスアトマイズ法により作製した。作製した粉末の成分分析値をTable 1に示す。この金属粉末を300 μm以下の粒度に分級した。次に粉末を金属製の缶に充填し、573Kで脱気封入を行った後、1443K, 147MPaの条件で熱間静水圧プレス(HIP)を行い、粉末固化成形体とした。

Table 1 Chemical compositions of CoCrWC alloy powders used in this study. (mass%)

	Co	Cr	W	C	Si	Mn	Fe	Ni
Fe, Ni-0%	Bal.	30.9	13.1	2.68	1.34	0.10	0.08	0.02
Fe, Ni-1%	Bal.	30.9	13.1	2.67	1.38	0.10	0.90	0.88
Fe, Ni-2%	Bal.	31.0	13.1	2.68	1.46	0.11	1.82	1.90
Fe, Ni-4%	Bal.	31.0	13.1	2.67	1.34	0.10	4.16	4.03
Fe, Ni-8%	Bal.	31.0	13.0	2.64	1.31	0.10	8.16	8.07

*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)

5組成の固化成形体から試験片を採取し、基礎特性として、X線回折、マイクロ組織、密度（アルキメデス法）を評価した。機械的特性として、ロックウェル硬さ測定、シャルピー衝撃試験（10RCノッチ）、抗折試験を行い、CoCrWC系合金に対するFe,Ni添加の影響について検討した。なお、抗折試験は、2×2×20mm程度の試験片を用い、支点間距離10mmの3点曲げ試験で実施した。また、耐食性の評価として、各種酸溶液に試験片を浸漬した腐食度を測定した。酸溶液は、10%弗酸、10%塩酸、10%硝酸、10%硫酸の4種類を使用し、試験片を313Kで36ks浸漬した。

なお以降では、試料名はTable 1のように、添加したFe,Ni量にしたがい「Fe,Ni-2%」のように記す。

3. 実験結果

3.1 内質・基礎特性の調査（X線回折、マイクロ組織、密度）

X線回折パターン（Fig. 1）において、Fe,Ni-0%からは、Co-FCC、Co-HCP、Cr,W系炭化物であるM₆C、Cr系炭化物であるM₇C₃のピークが同定され、Fe,Ni添加量の増加とともに、Co-HCPのピークが減少した。また、Fe,Niの添加量が4%以上では、Co-HCPは認められなかった（Fig. 1

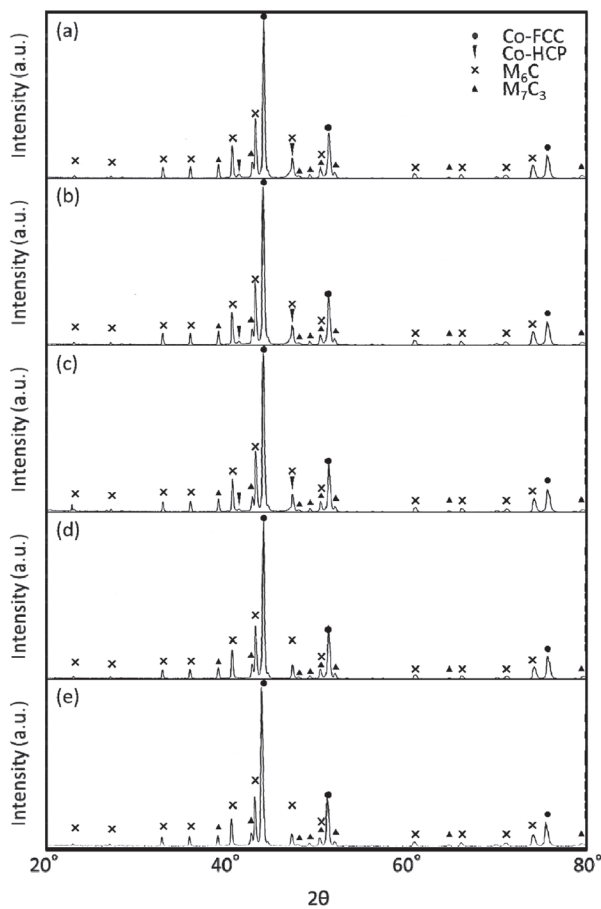


Fig.1 X-ray diffraction patterns of consolidated materials used in this study. (a), (b), (c), (d) and (e) show those of Fe,Ni-0%, Fe,Ni-1%, Fe,Ni-2%, Fe,Ni-4% and Fe,Ni-8%, respectively.

(d), (e)). これは、Fe,Niの添加が、Co-FCCを安定化させているためであり、Co-FeおよびCo-Niの二元系状態図から予想される傾向と一致している³⁾。

Fig. 2にマイクロ組織として反射電子像を示す。Co-FCCとCo-HCPの明確な区別はできないが、いずれの試料からも、Coのマトリックス相（淡灰色）、M₆C相（白色）、M₇C₃相（濃灰色）が観察された。次に、Fig. 3にM₆C炭化物とM₇C₃炭化物の面積率を示す。各炭化物の面積率に明確な傾向は認められなかった。また、EDX分析により、各相の分析を行った結果をFig. 4に示す。マトリックス相からは、Fe,Niが合金組成以上の濃度で検出され、Fe,Ni-8%においては、検出量がそれぞれ12%でありFe,Niの濃化が確認された。マトリックス相と比較すると、炭化物でのFe,Niの検出量は小さい。一方、炭化物の比較において、FeはM₇C₃炭化物に、NiはM₆C炭化物に優先的に濃化していた。

Fig. 5に示すように、Fe,Ni添加量の増加とともに、密度が低下した。Fig. 2のマイクロ組織観察より残留ポアが認められないことから、密度の低下はCoより比重の小さいFeの添加による真密度の低下によると考えられる。

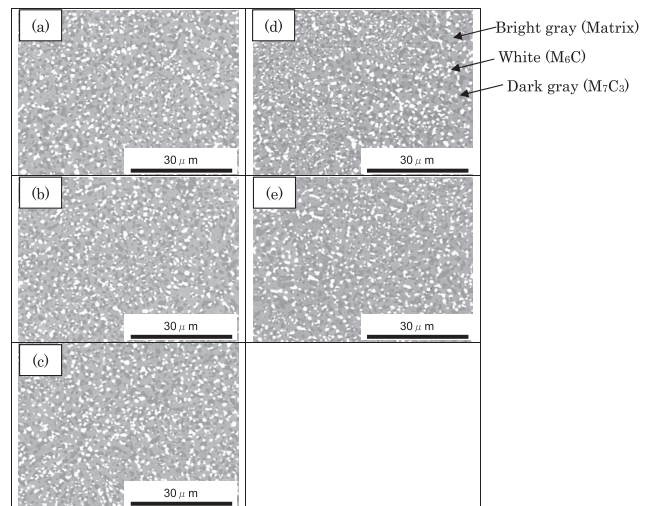


Fig.2 Backscattered electron images of (a) Fe,Ni-0%, (b) Fe,Ni-1%, (c) Fe,Ni-2%, (d) Fe,Ni-4% and (e) Fe,Ni-8%.

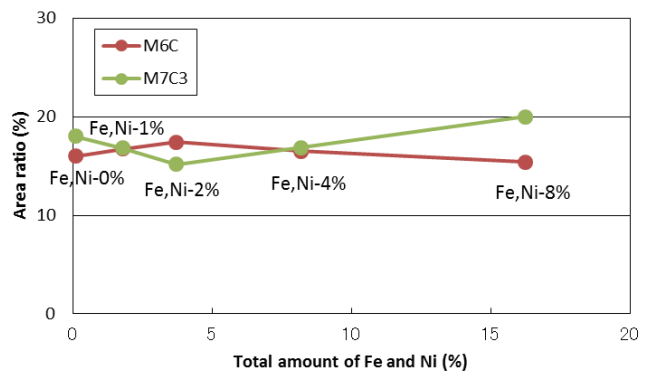


Fig.3 Area ratios of M₆C carbide and M₇C₃ carbide calculated from Fig.2.

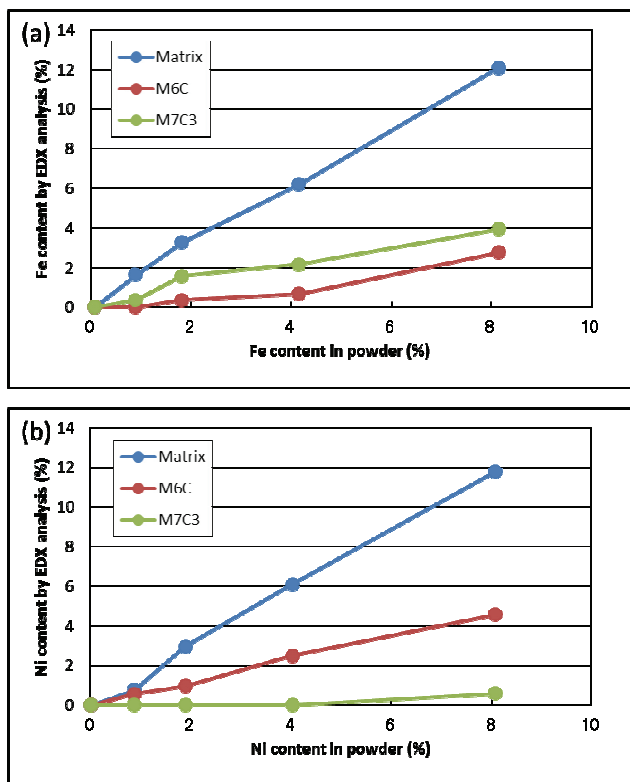


Fig.4 Variations of (a) Fe and (b) Ni contents in each phase by EDX analysis with those in powder by ICP.

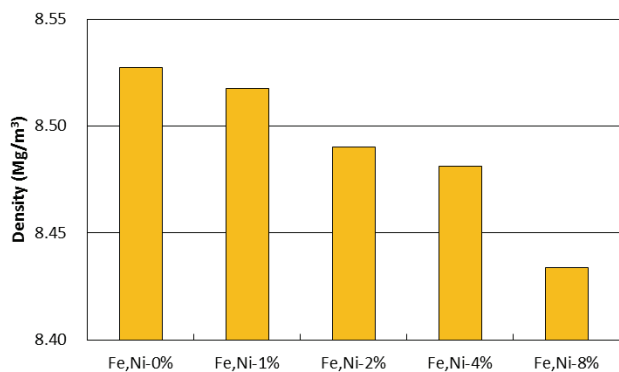


Fig.5 Density of consolidated materials.

3.2 機械的特性 (ロックウェル硬さ、シャルピー衝撃値、抗折強度)

ロックウェル硬さをFig. 6に示す。Fe,Ni-0%では、61HRCを示し、Fe,Ni添加量の増加による直線的な硬さ低下が確認され、Fe,Ni-8%では、56HRCを示した。シャルピー衝撃値をFig. 7に示す。Fe,Ni添加量が1%以上では差異は見られなかったが、Fe,Ni-0%のみわずかに低い傾向であり、Fe,Ni添加によるわずかな靱性の向上効果が確認された。また、抗折試験結果をFig. 8に示すように、すべての試料間で差異は認められず、Fe,Ni添加は、抗折強度への寄与が小さいと推定される。

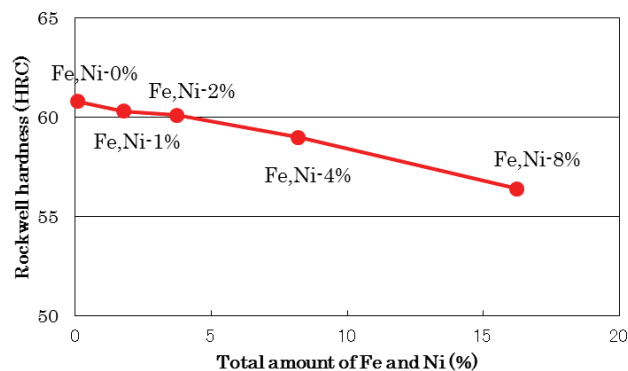


Fig.6 Rockwell hardness of consolidated materials.

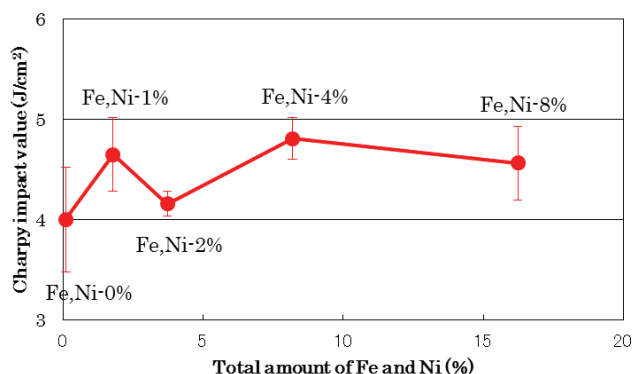


Fig.7 Charpy impact value of consolidated materials.

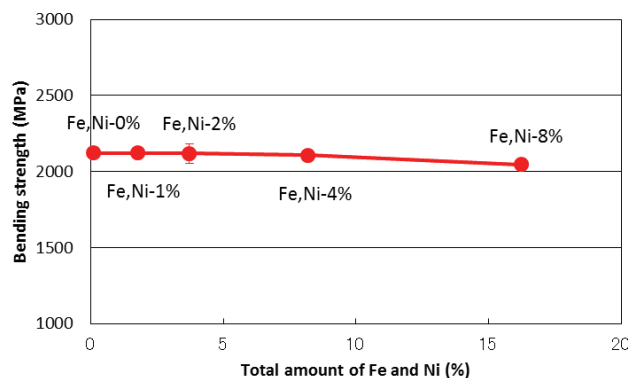


Fig.8 Bending strength of consolidated materials.

3.3 耐食性

各種酸溶液に対する腐食度の結果をFig. 9に示す。Fe, Ni添加量に関わらず、硝酸、硫酸に対する溶出は確認されず、高い耐食性を示した。また、塩酸に対する腐食度は、Fe,Niを増量しても大きな差異は確認されなかった。一方、弗酸に対する腐食度は、Fe,Ni添加量の増加にともない減少し、弗酸耐食性の向上が確認された。

4. 弗酸による腐食挙動の解析

4.1 腐食面のEPMA解析

Fig. 1および2に示したように、本実験における全試験

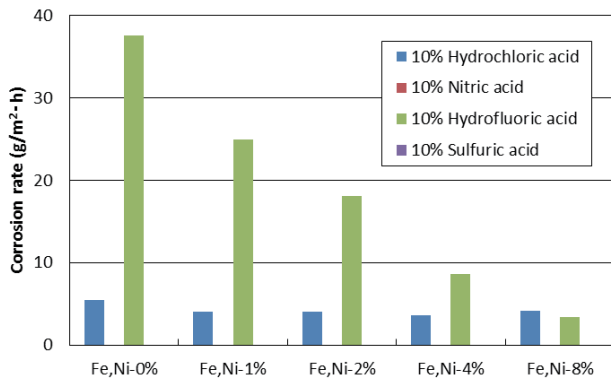


Fig.9 Corrosion rate of consolidated materials.

片は、マトリックス相、 M_6C 相、 M_7C_3 相からなり、この中で弗酸耐食性に影響している相を明らかにするために、弗酸耐食試験片の腐食面の断面を電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) で観察した。反射電子像 (BEI) と Co,Cr,W のマッピング分析を行った結果を Fig. 10 に示す。反射電子像から、腐食度の減少にともない、腐食層の厚さが小さくなっており、腐食層からの溶出量が耐食性に影響したと考えられた。

また、Co,Cr,W のマッピングから、腐食層には M_6C 相と M_7C_3 相が残存しており、マトリックス相が優先的に溶出していることが確認できる。以上の結果から、Fe,Ni 添加によって、Fe,Ni が固溶したマトリックス相の弗酸耐食性が向上したと推定された。

マトリックス相として、Co-FCC と Co-HCP の二相が確認されるが、以下の理由より、Co-FCC への Fe,Ni の固溶が弗酸耐食性に影響すること示唆された。Fig. 1 の X 線回折パターンにおいて、Fe,Ni-2% 以下では、わずかに Co-HCP が生成しているが、Co-HCP が生成していない 4% から 8% への Fe,Ni の増量においても耐食性が向上していた。また、Co-HCP がわずかに生成する Fe,Ni-2% 以下においても、腐食層では大部分のマトリックス相が溶出していることが確認された。よって、本実験条件においては、Fe,Ni 添加量の増加にともなう Co-HCP の減少が弗酸耐食性へ与える影響は小さいと推定された。

4.2 弗酸耐食性に及ぼす Co-FCC 相中 Fe,Ni 量の影響

前節の解析の結果、Co-FCC 相への Fe,Ni の固溶により弗酸耐食性が向上することが示唆された。そこで次に、耐食性向上に寄与している元素を明らかにするため、Fe のみを添加した合金と Ni のみを添加した合金を作製し、弗酸耐食試験を行った。

供試材として、冷却速度が大きく HCP が生成しない単口ロール法により、Fe,Ni-0% の EDX 分析によるマトリックス相の成分を有する Ribbon (Base)、Fe,Ni-8% のマトリックス相成分のうち Fe 量のみを添加した成分を有する Ribbon (Fe) および Ni 量のみを添加した成分を有する Ribbon (Ni) の計 3 種類の急冷薄帯を作製した (C は無添加)。作製した薄帯の EDX 分析結果を Table 2 に示す。なお、こ

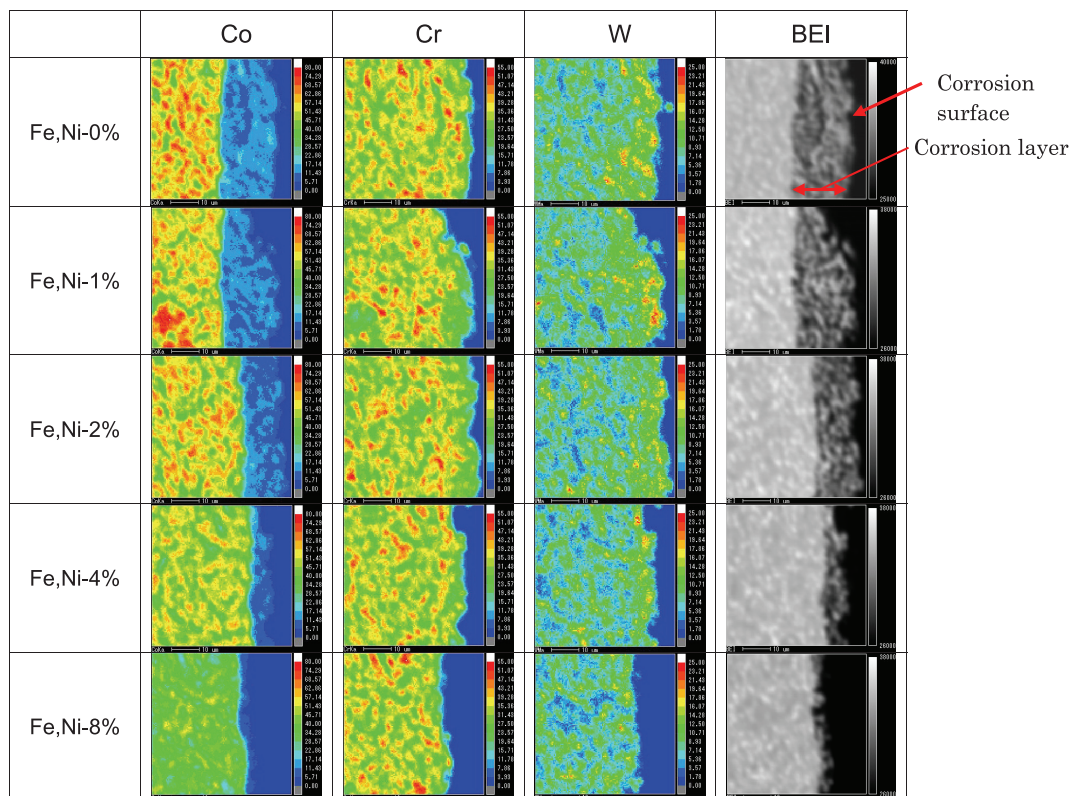


Fig.10 Cobalt, Chromium and Tungsten distribution mappings by EPMA and cross-sectional BEI of the test pieces surface after hydrofluoric acid corrosion test.

れら薄帯はX線回折により、FCC単相であることを確認した (Fig. 11)。作製した薄帯50mgを、313Kの10%弗酸溶液中に3.6ks保持し、溶出試験を行った。弗酸に対する溶出量をFig. 12に示す。Ribbon (Base) に対し、Feのみを添加した薄帯では、溶出量が増加した。一方、Niのみを添加した薄帯では、溶出量が減少した。したがって、弗酸耐食性は、マトリックス相のCo-FCCにおいて、Feの固溶により低下し、Niの固溶により向上したことが確認された。

Table 2 EDX analysis of rapidly quenched ribbons. (mass%)

	Co	Cr	W	Si	Fe	Ni
Ribbon (Base)	Bal.	19	7	1	0	0
Ribbon (Fe)	Bal.	19	7	1	12	0
Ribbon (Ni)	Bal.	19	7	1	0	12

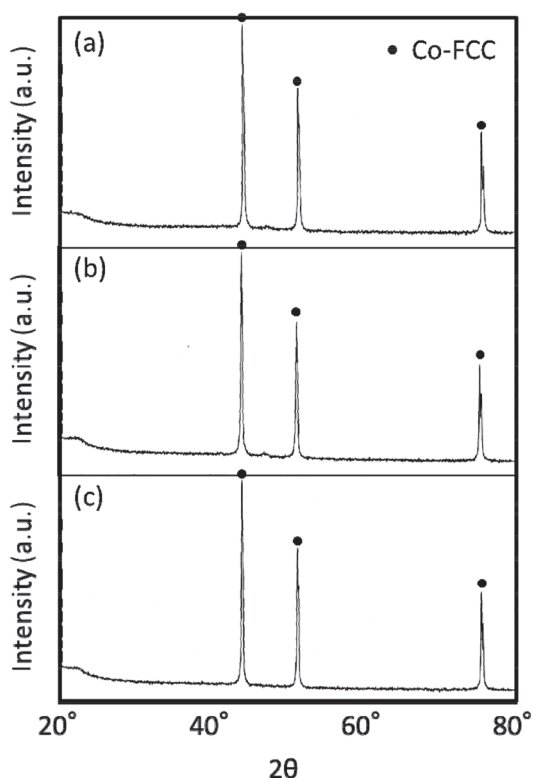


Fig.11 X-ray diffraction patterns of rapidly quenched ribbons of (a) Ribbon (Base), (b) Ribbon (Fe) and (c) Ribbon (Ni).

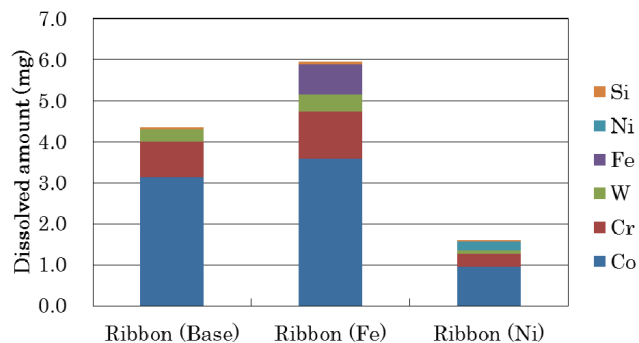


Fig.12 Dissolved amount from rapidly quenched ribbons in 10% hydrofluoric acid corrosion test at 313K.

5. まとめ

CoCrWC系合金の諸特性に及ぼすFe,Ni同量添加の影響を明らかにすることを目的に、ガスアトマイズ粉末を固化成形した試験片を作製し評価した結果、以下のことがわかった。

- 1) 添加したFe,Niは、マトリックス相に濃化しており、X線回折の結果、FCC相を安定化させていた。また、炭化物の面積率に変化は確認されなかった。
- 2) Fe,Ni添加量の増加にともない、硬さは低下する。一方、抗折強度に変化は認められなかった。シャルピー衝撃値は、Fe,Ni無添加のみ、わずかに低い傾向であった。
- 3) CoCrWC系合金に対する弗酸耐食試験において、主に溶出する部分はマトリックス相であることが確認された。急冷薄帯による追加実験の結果から、Co-FCC相へのNiの固溶が、弗酸耐食性を向上させると推定された。

以上より、Fe,Niの同量添加は、CoCrWC系合金の弗酸耐食性をFe,Ni無添加の組成よりも向上させることが分かった。

参考文献

- 1) A. Halstead and R Rawlings: J Mater Sci., 20 (1985) 5, 1693-1704.
- 2) 范秀如, 李云平, 大村和世, 小泉雄一郎, 千葉晶彦: 日本金属学会講演概要, 15 1st (2012), 40.
- 3) 日本金属学会: 鉄鋼材料 講座・現代の金属学 材料編4 (1985), 207-208.

■ 著者



越智 亮介



澤田 俊之