

Co-Mo-Cr-Si系耐摩耗合金の諸特性に及ぼす 添加元素の影響

Effects of Additive Elements on Properties of Co-Mo-Cr-Si Alloy with High Wear Resistance

澤田 俊之*¹ 長谷川 浩之*²

Toshiyuki SAWADA and Hiroyuki HASEGAWA

Synopsis: Co-Mo-Cr-Si alloy with high wear resistance has been widely used for various applications. In this study, in order to clarify the effects of additive elements on microstructure, mechanical properties, oxidation behavior and wear resistance of Co-Mo-Cr-Si alloy, centrifugal cast ingots of this alloy system including additive elements were examined. V, Cr, Mn, Fe, Ni and Al were chosen as additive elements to Co-28mass%Mo-8.5mass%Cr-2.8mass%Si alloy. The amount of additive element was 5at%.

As a result, Rockwell hardness decreased by addition of Mn and Al. Bending strength decreased by addition of Mn and Fe. From the observations of microstructure and fracture surface after bending test, it was considered that coarsening of primary laves phase caused the decrease of bending strength.

Weight gain by oxidation test at 973K increased by addition of V and decreased by addition of Al. It was considered that these oxidation behaviors were affected by the oxide content on the surface layer.

All ingots except that with Al showed the local peak in specific wear rate by Ogoshi-type abrasion test around 0.78ms^{-1} in sliding speed. The peak values of the ingots with Cr, Mn and Fe were higher than that of the ingot without additive element. On the sliding surface of the ingots with Cr, Mn and Fe, adhesion amount of oxide was lower than those of the other ingots. Therefore, it was supposed that generation and drop of oxide on sliding surface caused wear phenomenon at the test condition.

Key words: cobalt-based alloy; additive element; mechanical property; oxidation resistance; wear 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、Mo-Co系Laves相を主に利用するCo-Mo-Cr-Si合金である¹⁾。

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²⁾、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³⁾、さらに、高温において硬さの低下

幅が小さく⁴⁾、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^{5,6)}。 $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ 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⁵⁾。

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 AB_2 型を基本とした金属間化合物であり、 MgZn_2 (C14)型、 MgCu_2 (C15)型、 MgNi_2 (C36)型の3種の構造がある⁷⁾。 $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ は、A元素をMo、B元素をCoとし、Coの25at%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⁸⁾、六方晶構造を有する MgZn_2 型である。

ここで、Feは $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ におけるCoと同様に AB_2 (Laves相)におけるB元素⁹⁾となりうるが、Co-Mo-Cr-Si合金にFeを添加すると、初晶である $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ の形状が変化し、面積率が減少することが報告されている⁹⁾。このように、 AB_2 (Laves相)に対しCoと置換しうるB元素をCo-Mo-Cr-Si合金に添加すると、単に $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ 中のCoと置換するだけ

*1 粉末事業部 粉末技術部 技術3グループ長、博士(工学)

*2 粉末事業部 粉末製造部 製造技術グループ

でなく, $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ の初晶の形状や面積率を変化させ, 本合金のミクロ組織を大きく変化させる可能性がある。さらに, これらB元素は共晶組織中のCoへも固溶し, 諸特性に影響するものと予想される。しかしながら, 過去にCo-Mo-Cr-Si合金において, B元素⁸⁾を系統的に添加し, 諸特性に及ぼす影響を報告した例は見られない。そこで, 本研究では, Co-Mo-Cr-Si合金にB元素としてV, Cr, Mn, Fe, Co, Ni (周期律表における第5~10族の第4周期の遷移金属元素)を添加し, 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, 本合金の多様な用途に必要な特性改善の指針を得ることを目的とした。ただし, 「Cr」, 「Co」は元のCo-Mo-Cr-Si合金に含まれることから, 「Cr」はCrを増量した合金, 「Co」はベースとなる合金である。なお, 周期律表における第13族元素のひとつであるAl添加についても同時に評価を行なった。

2. 実験方法

2.1 鋳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, 銅鑄型に遠心鋳造した。溶解量は約200gで, $\phi 35 \times 20\text{mm}$ 程度の鋳造材を得た。作製した鋳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-27~29%Mo-8~9%Cr-2.3~3.3%Si (mass%)を狙った試料がAlloy-Coであり, 本実験のベース合金である。他の試料はベース合金からそれぞれの元素について5at%を狙い添加した合金である (Alloy-Crはベース合金からCrを増量)。作製した鋳造材は, いずれもCo固溶体 (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, この $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ は後述のTable 2で組成を示すように, Co, Mo, Si

Table 1 Results of ICP analysis of test ingots.

	Co	Mo	Cr	Si	Other	
Alloy-V	Bal.	28.48	8.29	2.68	4.66V	mass%
	Bal.	18.65	10.02	5.99	5.75V	at%
Alloy-Cr	Bal.	28.34	13.56	2.66	-	mass%
	Bal.	18.56	16.38	5.95	-	at%
Alloy-Mn	Bal.	28.09	8.56	3.10	3.70Mn	mass%
	Bal.	18.36	10.32	6.92	4.22Mn	at%
Alloy-Fe	Bal.	28.33	8.56	2.73	5.08Fe	mass%
	Bal.	18.61	10.38	6.13	5.73Fe	at%
Alloy-Co (Base)	Bal.	28.90	8.34	2.80	-	mass%
	Bal.	19.08	10.16	6.31	-	at%
Alloy-Ni	Bal.	27.56	8.71	2.62	5.18Ni	mass%
	Bal.	18.12	10.57	5.88	5.57Ni	at%
Alloy-Al	Bal.	26.94	8.79	2.53	2.34Al	mass%
	Bal.	17.18	10.34	5.51	5.31Al	at%

以外の添加元素も含有するLaves相である。以降では, 含有する添加元素によらず全て「Laves相」として表記する。また, これら試料名を添加した元素に従い, 例えばV添加試料の場合, 「Alloy-V」のように記す。

2.2 鋳造材の諸特性評価

ミクロ組織は, 鋳造材から切り出した研磨試料を用い, SEMによる組織観察およびEDXによる微小領域分析にて評価した。また, 機械的特性として, ロックウェル硬さ, 高温硬さ, 抗折強度を評価した。抗折強度は, $2 \times 2 \times 20\text{mm}$ 程度の試験片を用い, 支点間距離10mmの3点曲げ試験にて評価した。

酸化特性は, $13 \times 15 \times 3\text{mm}$ 程度の試験片を, 大気炉にて973Kで360ks保持し, 「増加重量/試験片表面積」で評価した。また, 酸化後の試験片について, 表面部の断面をSEM観察し, 酸化層の厚さ, 組成を評価した。

耐摩耗性は, 大越式摩耗試験にて評価した。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の条件で, 摩擦速度を0.099, 0.78, 3.62 ms^{-1} に変化させ評価した。結果として, 0.78 ms^{-1} での比摩耗量に大きな差異が認められたため, この条件における試験後の摩耗面についてEPMAによりマッピング分析し, 試料間による摩耗挙動の差異を検討した。

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)の鋳造材を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 鋳造材の組織および機械的特性

Fig. 1に低倍率および高倍率で撮影した鋳造材の反射電子像を示す。いずれの鋳造材も初晶と微細な共晶組織からなる凝固組織である。また, Table 2にEDX分析結果を示すように, 全ての鋳造材の初晶 (白色相) はMoを約31at%含有しており, Moを主なA元素としたLaves相 (AB_2)と考えられる。さらに, 共晶組織におけるマトリックス (灰色相) はCoを約70at%含有するCo固溶体 (FCC) であると考えられる。このように, 本実験における鋳造材は, 添加元素の種類によらずLaves相を初晶とした過共晶組織を有していることがわかった。

一方, Fig. 1の低倍率の反射電子像からわかるように, 初晶のサイズ, 生成量は, 添加元素の種類により変化している。Alloy-Mn, Feには長く伸長した初晶が認められ, Alloy-Niについても一部に伸長した初晶が認められた。これに対し, Alloy-V, Cr, Co, Alには伸長した初晶が少ない。また, 初晶の生成量について, 部位による差異はあるものの, Alloy-V, Mnは多く, Alloy-Cr, Co, Alは中間的で, Alloy-Fe, Niは少ない傾向が認められた。なお, Fe添加により, 初晶の形状が伸長すること, 初晶の生成量が減少することは, 過去の報告⁹⁾

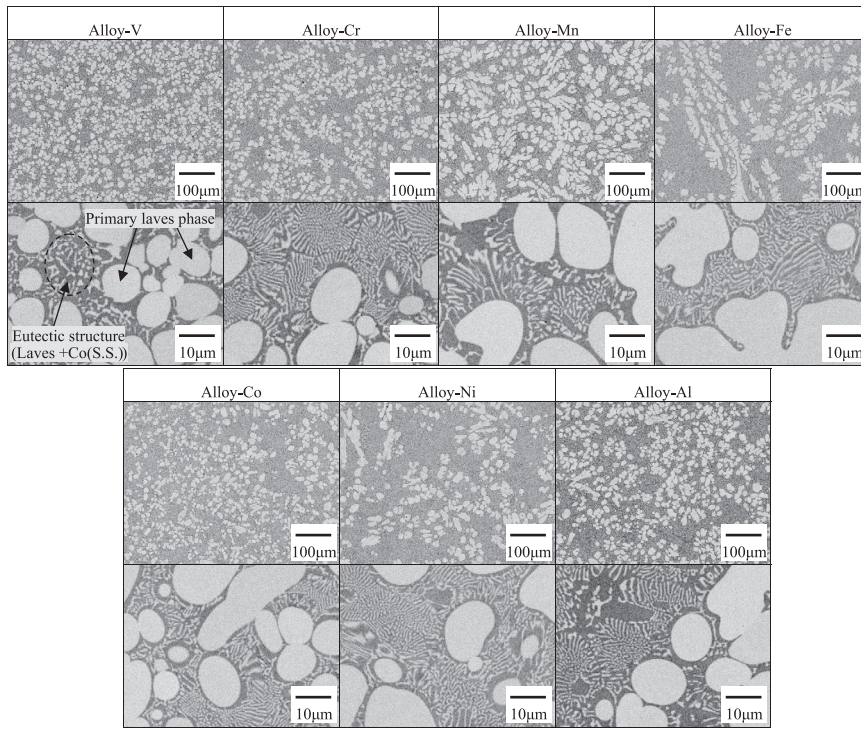


Fig.1 Back scattered electron images of test ingots.

と同様である。

Table 2 Results of EDX analysis of test ingots in at%. Gray point is Co solid solution in eutectic structure. White point is primary crystal of laves phase.

		Co	Mo	Cr	Si	Other
Alloy-V	Gray	70	9	12	2	7V
	White	49	30	8	10	3V
Alloy-Cr	Gray	69	8	20	2	-
	White	48	31	11	10	-
Alloy-Mn	Gray	71	9	13	3	5Mn
	White	49	31	7	12	2Mn
Alloy-Fe	Gray	69	8	13	2	8Fe
	White	48	31	7	11	3Fe
Alloy-Co	Gray	75	10	13	2	-
	White	51	31	7	10	-
Alloy-Ni	Gray	68	10	12	3	7Ni
	White	48	31	7	11	4Ni
Alloy-Al	Gray	71	8	12	2	7Al
	White	48	31	7	11	2Al

Fig.2にロックウェル硬さ, Fig.3に高温硬さを示す。ロックウェル硬さはベース合金であるAlloy-Coと比較しAlloy-Mn, Alがわずかに低いが、いずれも55~60HRCを示した。また、高温硬さについて、Alloy-Vは他の鑄造材と比較し、1073K以下の温度域で高い値を示した。なお、いずれのCo-Mo-Cr-Si合金も、773K以上においてNi基自溶合金SF-5よりも高硬度を示した。

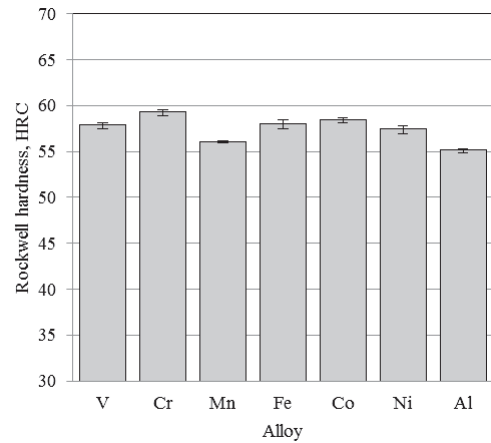


Fig.2 Rockwell hardness of test ingots.

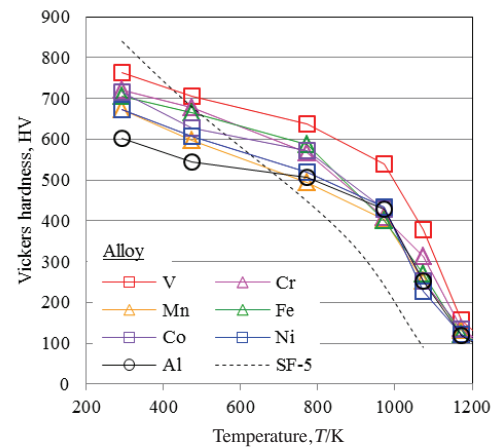


Fig.3 Vickers hardness of test ingots and SF-5 on various elevated temperatures.

Fig.4に抗折強度を示す.ベース合金であるAlloy-Coの1630MPaと比較し,Alloy-Mn,Feの抗折強度は,それぞれ1240MPa,1170MPaと低い.他の合金はいずれも1500MPa以上の高い抗折強度を示した.なお,いずれのCo-Mo-Cr-Si合金も,比較材であるNi基自溶合金SF-5よりも高い抗折強度を示した.

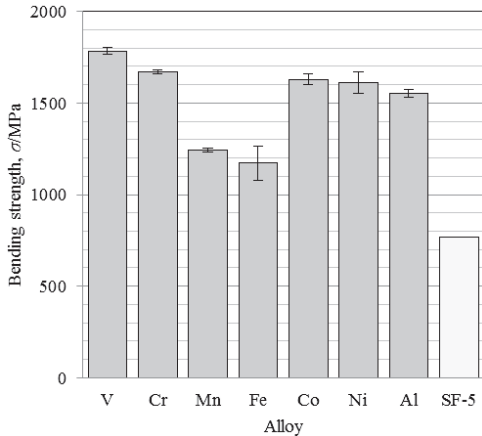


Fig.4 Bending strength of test ingots and SF-5.

代表例として,最も高い抗折強度を示したAlloy-Vと,最も低い抗折強度を示したAlloy-Feについて, Fig.5に試験後の破面, Fig.6に試験後の破面近傍の断面観察の結果を示す.

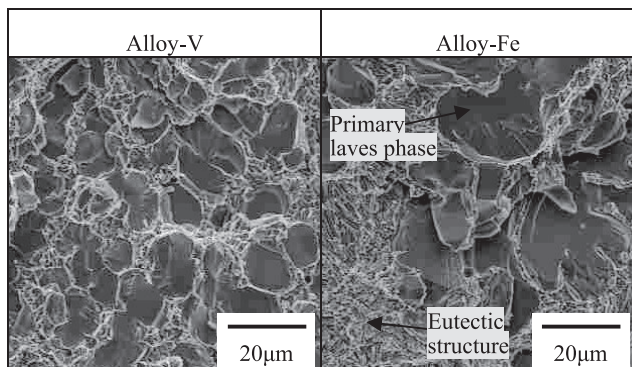


Fig.5 Fracture surface of Alloy-V and Alloy-Fe ingots after bending test.

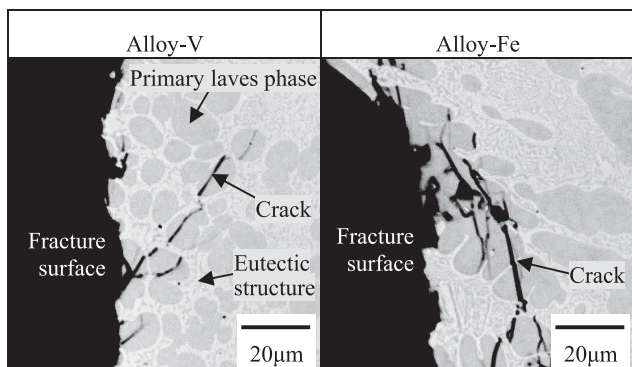


Fig.6 Cross-sectional optical microscope images beneath the fracture surface of Alloy-V and Alloy-Fe ingots after bending test.

す. Fig.5より,いずれの鋳造材においても初晶のLaves相が脆性なへき開破面を有していることがわかる. また Fig.6より,クラックが初晶のLaves相を優先的に伝播し,さらに Alloy-Feにおいては伸長した初晶中を長くクラックが伝播していることが確認された.このことから, Alloy-Mn, Feは, Fig.1に示したように長く伸長した脆性なLaves相が初晶として多く存在し,これによって低い抗折強度を示したと考えられる.

3.2 鋳造材の酸化特性

Fig.7に酸化試験の結果を示す. Alloy-Vは高い酸化増量 (9.5gm^{-2}), Alloy-Alは低い酸化増量 (3.6gm^{-2}), 他の合金は中間の酸化増量 ($5.0 \pm 0.5\text{gm}^{-2}$) を示した. 試験後の酸化表面の断面観察結果を Fig.8に示す. いずれの鋳造材の酸化表面においても,初晶のLaves相上の酸化膜が厚く, また初晶のLaves相は内部まで酸化していることが確認される. 共晶組織部に着目すると,最も酸化増量の大きいAlloy-Vのみ,共晶組織上の酸化膜が他の合金より厚く,かつ共晶組織の内部への酸化も顕著である.一方,最も酸化増量の小さいAlloy-Alにおける共晶組織上の酸化膜は他の合金よりも薄く,また共晶組織の内部酸化は認められない.これらに対し,ベース合金であるAlloy-Coを含めた他の合金には,共晶組織上に薄い酸化膜が認められるとともに,共晶組織の内部酸化も認められた.このことから,酸化増量には,共晶組織上に生成する酸化膜の特徴が影響していると考えられる.

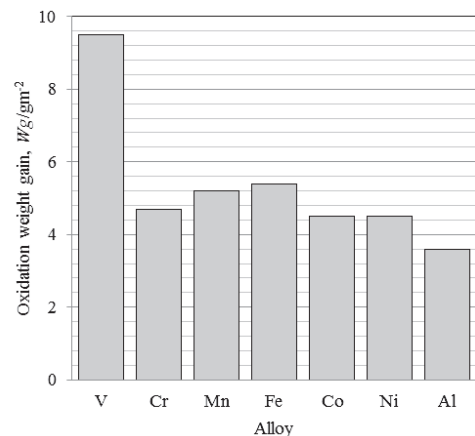


Fig.7 Oxidation weight gain after high temperature oxidation test at 973K.

Table3に共晶組織上に生成した酸化膜のEDX分析結果を示す(分析点は Fig.8の矢印部). 中間の酸化増量を示したベース合金のAlloy-CoおよびAlloy-Cr, Fe, Niの共晶組織上には, Cr濃度の高い ($46 \pm 2.5\text{at}\%$) 酸化膜が生成しており, この膜は Fig.8から緻密であることがわかり, 酸素の遮断性に優れると考えられ, 共晶組織の過度な酸化を抑制したと推察される. これに対し, 大きい酸化増量を示した Alloy-Vの共晶組織上の酸化膜はCrを含んでおらず, 主にCo

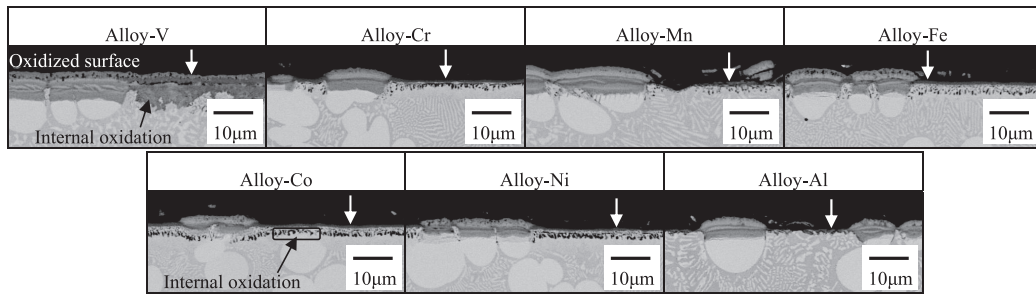


Fig.8 Cross-sectional back scattered electron images of oxidized surfaces of test ingots after oxidation test. The points indicated by white arrows are surface oxidation layers analyzed with EDX in table 3.

からなる酸化物であることがわかった。この膜は、直下に厚い内部酸化層が生成していることから、酸素の遮断性が低いと考えられる。一方、小さい酸化増量を示したAlloy-Alの共晶組織上には、Crおよび添加元素であるAlが濃縮した酸化膜が生成し、直下に内部酸化が見られないことから、本実験において最も酸素の遮断性が高い膜であると推察される。なお、ベース合金のAlloy-Coと同様に中間の酸化増量を示したAlloy-Mnの共晶組織上には、添加元素であるMnが濃縮（20at%）した酸化膜が認められた。この膜は、直下にAlloy-Coと同程度の厚さの内部酸化層を有しており、上述のCr濃度の高い酸化膜と同様に、酸素の遮断性に優れていると推察される。このように、添加元素の種類により共晶組織上に生成する酸化膜の組成が異なり、酸化増量が変わっていると考えられた。

Table 3 Results of EDX analysis of surface oxidation layers indicated by white arrows in Fig.8 in at%.

	Co	Mo	Cr	Si	Other	O
Alloy-V	45	1	0	0	6V	47
Alloy-Cr	3	1	44	3	-	50
Alloy-Mn	30	1	2	1	20Mn	46
Alloy-Fe	1	0	48	0	0Fe	50
Alloy-Co	2	0	47	0	-	50
Alloy-Ni	3	0	47	0	0Ni	49
Alloy-Al	12	7	15	5	11Al	51

3.3 鋳造材の耐摩耗性

Fig.9に大越式摩耗試験の結果を示す。Alloy-Alを除いた他の合金において、摩擦速度 0.78ms^{-1} で比摩耗量が極大となることがわかった。また、この摩擦速度 0.78ms^{-1} における結果から、比摩耗量が大きいAlloy-Cr, Mn, Fe, 比摩耗量が中間のAlloy-V, Co, Ni, 比摩耗量が小さいAlloy-Alの3つのグループに分類できる。以下では、これらグループによって比摩耗量が異なった要因について検討する。

大越式摩耗試験において、 0.78ms^{-1} 前後の摩擦速度で比

摩耗量が極大値を有する報告は過去にもあり¹⁰⁾、この摩擦速度域における摩耗には酸化物の付着、脱落が影響すると考えられている。そこで、試験後の鋳造材の摩耗面における酸化物を検討するため、EPMAによるマッピング分析を実施した。

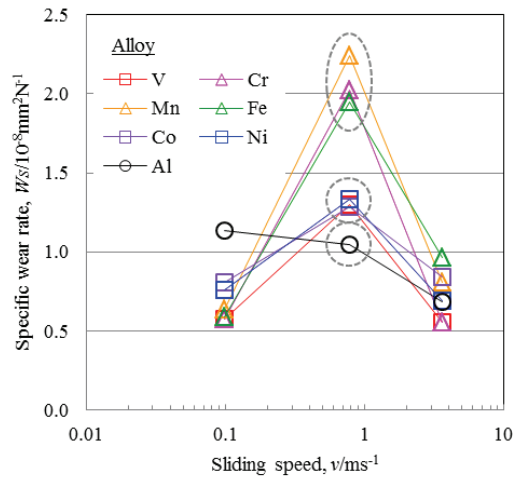


Fig.9 Specific wear rate of test ingots by Ohgoshi-type abrasion test.

まず、代表例としてベース合金であるAlloy-Coについて、鋳造材の摩耗面における、鋳造材の主元素（Co, Mo, Cr, Si）、相手材の主元素（Fe, C）および酸素のEPMAマッピング分析結果をFig.10に示す。本実験の摩擦速度 0.78ms^{-1} の条件においても鋳造材の摩耗面から酸素は検出され、鋳造材の主成分（Co, Mo, Cr）と相手材の主成分であるFeを含む酸化物であることがわかる。このように酸素が検出される部位からCo, Mo, CrとFeが同時に検出される結果は、全ての鋳造材で観察され、本条件の摩耗には鋳造材と相手材の両者の成分からなる酸化物の生成が影響していることが示唆された。

次に、全ての鋳造材の摩耗面について、酸素のEPMAマッピング結果をFig.11に示す。比摩耗量の大きいAlloy-Cr, Mn, Feは酸素検出量が少なく、一方、比摩耗量の小さいAlloy-Alは酸素検出量が多い傾向が認められる。Fig.12に、摩擦速度 0.78ms^{-1} における比摩耗量と、Fig.11のマッピング分析における最大酸素値および平均酸素値（Fig.12 (a) および (b)）の相関を示す。両図より、比摩耗量で分類した

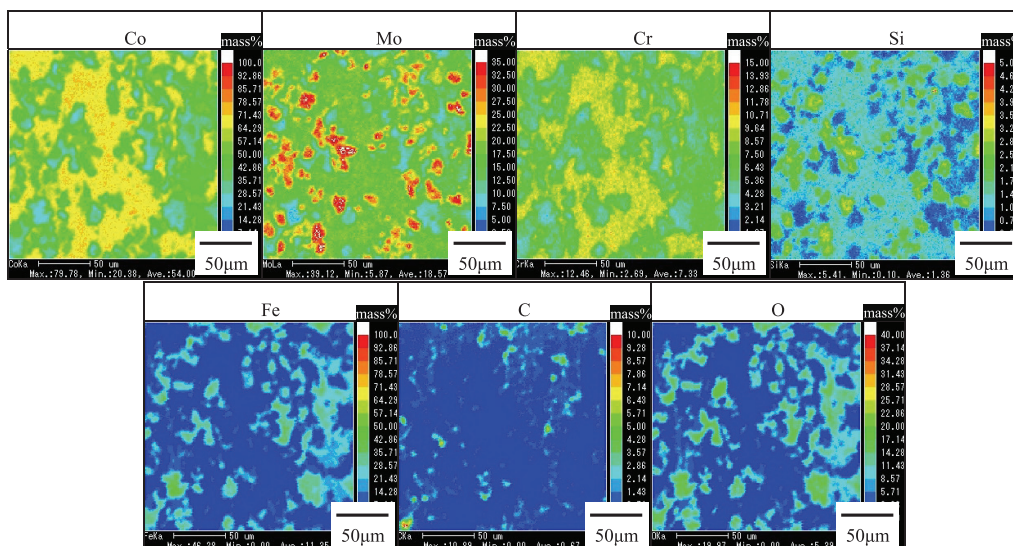


Fig.10 EPMA maps on sliding surface of Alloy-Co ingot after Ohgoshi-type abrasion test at 0.78ms⁻¹ in sliding speed.

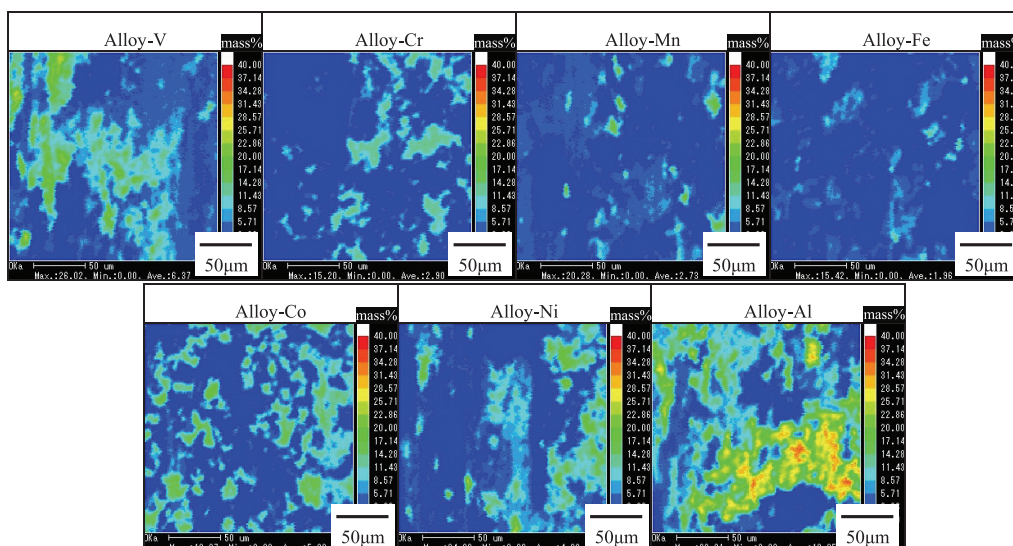


Fig.11 Oxygen distribution maps by EPMA on sliding surface of test ingots after Ohgoshi-type abrasion test at 0.78ms⁻¹ in sliding speed.

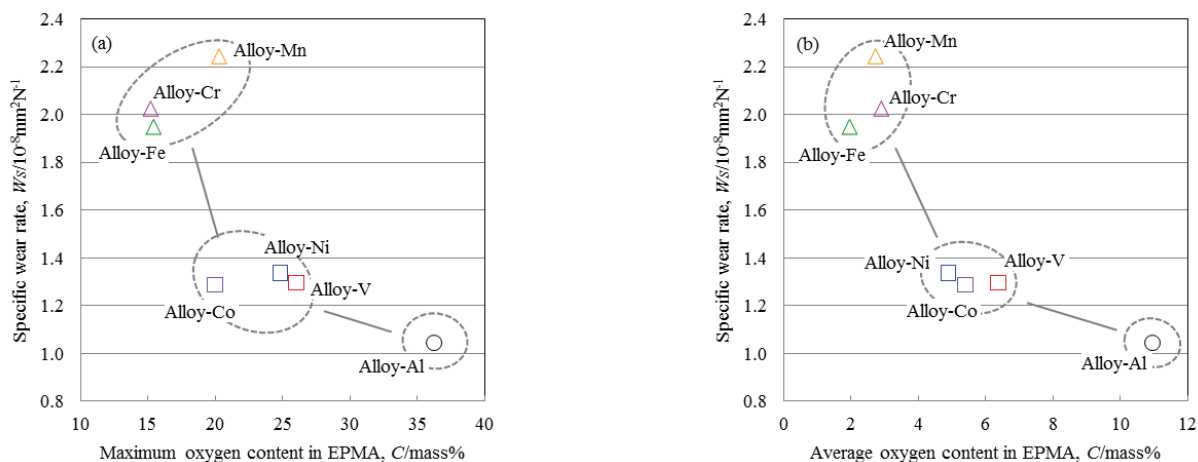


Fig.12 Relationship between specific wear rate at 0.78ms⁻¹ in sliding speed and (a)maximum and (b) average oxygen contents by EPMA in Fig.11.

3つのグループは摩耗面の酸素検出量が異なることがわかる。すなわち、摩耗面の酸素検出量が大きく比摩耗量が小さいグループは、酸化物が脱落せず摩耗面に付着しているのに対し、酸素検出量の少ないグループは酸化物が容易に脱落することで比摩耗量が大きくなったと考えられる。したがって、摩擦速度 0.78ms^{-1} の本実験においては、鑄造材と相手材の両成分からなる酸化物が発生し、これが摩耗面から脱落しやすい場合に、酸化物の生成・脱落が繰り返されることで比摩耗量が大きくなったと推察された。

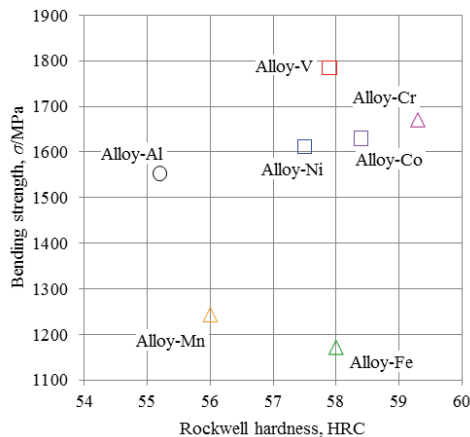


Fig. 13 Effects of additive elements on bending strength and Rockwell hardness.

4. まとめ

Co-Mo-Cr-Si合金のミクロ組織、機械的特性、酸化特性および耐摩耗性に及ぼす添加元素の影響を基礎検討した。その結果、以下の知見が得られた。

(1) ロックウェル硬さと抗折強度をFig. 13に示すように、Alloy-V, Crはベース合金のAlloy-Coと同等以上の硬さと強度のバランスを有する。Alloy-Mn, Feは初晶のLaves相が長く伸長することで、低い抗折強度を示したと考えられる。また、Alloy-Vは高温でも高硬度を示した。

(2) 添加元素の種類により酸化特性は変化し、Alloy-Vは酸化増量が大きく、Alloy-Alは酸化増量が小さい。これら酸化特性の違いは、主に共晶組織上に生成する酸化膜の種類によると考えられる。

(3) 大越式摩耗試験の結果、摩擦速度 0.78ms^{-1} において比摩耗量に大きな差異が認められ、摩耗面に発生する酸化物が脱落しやすい場合に比摩耗量が大きくなると推察される。

以上の結果からCo-Mo-Cr-Si合金の諸特性に及ぼす添加元素の影響が明らかとなり、多様な用途に必要とされる特性を改善するための指針を得ることができた。

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, 齊藤卓, 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) M. B. Peterson, S. F. Murray and J. J. Florek: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) Alison Halstead and Rees D. Rawlings:Journal of Materials Science, 20 (1985) ,1693.
- 10) 新井透, 小松登:鉄と鋼,59 (1973) 6,738.

■ 著者



澤田 俊之



長谷川 浩之