

CoCrWC 系粉末冶金材の諸特性に及ぼす Ni, Cu, Mo, Cr 添加の影響

Effects of Ni, Cu, Mo or Cr Addition on the Properties of CoCrWC Based Powder Metallurgy Material

澤田 俊之*¹ 越智 亮介*²

SAWADA Toshiyuki and OCHI Ryosuke

Synopsis: CoCrWC alloys show both high corrosion resistance in oxidizing acid by high Cr content of about 30 mass% and high wear resistance by hard carbides of M_6C and M_7C_3 . The alloys have been widely used for various applications because of these excellent properties. Some of these applications are components for resin molding machines.

Recently, the production amount of fluorine resin has been increasing. However, corrosion resistance of the alloys in reducing acid, such as hydrofluoric acid, is not excellent. In this study, effects of Ni, Cu, Mo or Cr addition on the various properties of a CoCrWC alloy produced by powder metallurgy were investigated for improving corrosion resistance against reducing acid.

As a result, the addition of Ni, Cu or Mo improved the corrosion resistance against reducing acid. From the observation of the corrosion surface, it was considered that the solute Ni, Cu or Mo in the matrix contributed to the improvement. Cu was the most effective in the three elements for the corrosion resistance. Ni or Cu addition decreased the hardness and increased the toughness. On the contrary, Mo or Cr addition increased the hardness and decreased the toughness.

Keywords: cobalt-based alloy; cobalt-chromium-tungsten-carbon alloy; additive element; corrosion resistance; hydrofluoric acid.

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、耐熱性に優れたCo基合金であり、主な成分としてC含有量が約1.1mass%、1.6mass%、2.6mass%（以下、mass%を単に%で示す）の3種類がある¹⁾。このうち、約1.6%Cを含む合金は硬さと靱性のバランスに優れ¹⁾、粉末冶金材や粉体肉盛溶接材として用いられ、樹脂成形機の部品、エンジンバルブ、バルブシート、耐熱ロールなど、様々なアイテムに適用されている。特に、ガスアトマイズ粉末をHIP法により固化成形した粉末冶金材は、溶製材や溶接材のような粗大な共晶炭化物を生成せず、微細な炭化物が分散したマイクロ組織を有することにより機械的特性に優れる。

近年、耐薬品性、耐熱性に優れる弗素樹脂の生産量が増加しており²⁾、これを成形する射出および押出成形機の部品には、耐摩耗性ととも、弗酸に対する高い耐食性が要求される。CoCrWC系合金は約30%のCrを含有する

ことから硝酸などの酸化性酸には優れた耐食性を示すが、塩酸や弗酸のような還元性酸に対しては更なる耐食性向上が求められる。そこで本研究では、機械的特性に優れる1.6%Cを含有するCoCrWC系合金のHIP成形体（以下、本研究対象材とする）において、還元性酸に対する耐食性改善を主目的とし、Ni、Cu、Mo、Cr添加による諸特性への影響を検討した。

ここで、Ni、Cu、Moは、2.1~2.5%Cを含むCoCrWC系合金の鑄造材、溶接材、溶射材において、2%弗酸を含む混合水溶液に対する耐食性改善が報告されている添加元素である³⁾。したがって、本研究対象材の還元性酸に対する耐食性においても改善の可能性があると考えた。一方、HIP法を用いる本研究対象材はマイクロ組織において、上述したように溶製材などの他工法とは異なり、また添加元素によっても変化することが予想される。このようなマイクロ組織の差異や変化は耐食性および機械的特性に影響すると考えられるが、本研究対象材についてマイクロ組織に及ぼす添加元素の影響に関する系統的な報告はされていない。そ

*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 粉末技術部 技術1グループ

ここで本報告では、まずミクロ組織に及ぼす添加元素の影響を評価し、さらに耐食性および機械的特性を評価するとともに、ミクロ組織がこれら特性に及ぼす影響についても検討した。

なお、CoCrWC系合金に限らず各種合金において耐食性改善効果が高いCrの増量についても、あわせて評価を行なった。

2. 実験方法

2.1 供試材の作製および化学成分

Co-29%Cr-8%W-1.6%Cをベース組成として、残成分であるCoの5at.%分に置換してNi、Cu、Mo、Crをそれぞれ添加した成分について、高圧Nガスを用いたガスアトマイズ法により合金粉末を得た。これらガスアトマイズ粉末を500 μ m以下に分級したものを金属製の缶に脱気、封入し、1443 K、147 MPaの条件で熱間静水圧プレス(HIP)により固化成形した。用いた金属製缶の概略サイズは ϕ 60 \times 90 mmであった。Table 1に作製した合金粉末の化学成分を示す。以降、これら試料名を添加した元素名に従い、例えばNi添加試料の場合「Alloy-Ni」のように記し、ベース組成は「Base」と記す。なお、Crはベース組成にも29%含まれていることから、さらに5at.%のCrを増量した試料を「Alloy-Cr」とする。

いずれの粉末も狙いどおりの成分であり、各添加元素もat.%に換算すると4.92 \pm 0.10at.%の範囲であった。なお、Alloy-CrのCrはBaseからの差分として計算している。

Table 1 Chemical compositions of the tested powders in mass%.

	Co	Cr	W	C	Si	Mn	Fe	Other
Base	Bal.	29.30	8.36	1.56	1.10	0.25	0.07	-
Alloy-Ni	Bal.	29.22	8.32	1.57	1.10	0.26	0.07	5.23Ni
Alloy-Cu	Bal.	29.05	8.28	1.57	1.11	0.24	0.08	5.69Cu
Alloy-Mo	Bal.	28.24	8.10	1.52	1.13	0.24	0.07	8.22Mo
Alloy-Cr	Bal.	34.00	8.37	1.59	1.07	0.25	0.09	-

2.2 諸特性の評価

ミクロ組織の調査として、研磨試料を用いたSEMによる組織観察、EDX分析による微小領域分析を実施した。また、組織中に分散している炭化物について、EDXによる成分分析とX線回折ピークにより種類を推定した。

各種酸に対する耐食性評価は浸漬試験により実施した。各固化成形体から約10 \times 10 \times 14 mmの試験片を切り出し、#320ペーパーにて表面を湿式研磨したものを用い

た。これらを硝酸、硫酸、塩酸、弗酸それぞれ10%濃度の水溶液に、313 Kで36 ks浸漬した後の腐食度により評価した。また、添加元素による塩酸および弗酸耐食性変化の要因を検討するため、浸漬試験後の試験片について表面および表層断面のSEM観察を行なった。さらに、Alloy-Cuについては鏡面研磨試料を用い、上述と同様の濃度、温度で3.6 ksの塩酸浸漬前後で同じ位置を光学顕微鏡観察し、優先溶出する相の特定を行なった。

機械的特性として、ロックウェル硬さ、シャルピー衝撃値、抗折強度を評価した。シャルピー衝撃試験は10R-Cノッチの試験片を用い、支点間距離10 mmの3点曲げによる抗折試験は2 \times 2 \times 20 mm程度の試験片を用いて評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 ミクロ組織および炭化物形態の添加元素による変化

Fig.1にSEMによる反射電子像を示す。BaseはCo固溶体のマトリックスに2 μ m以下程度の微細なW系炭化物であるM₆CおよびCr系炭化物であるM₇C₃が分散している。Alloy-Niについても同様の形態であり、Baseからのミクロ組織および炭化物形態の大きな変化は認められなかった。

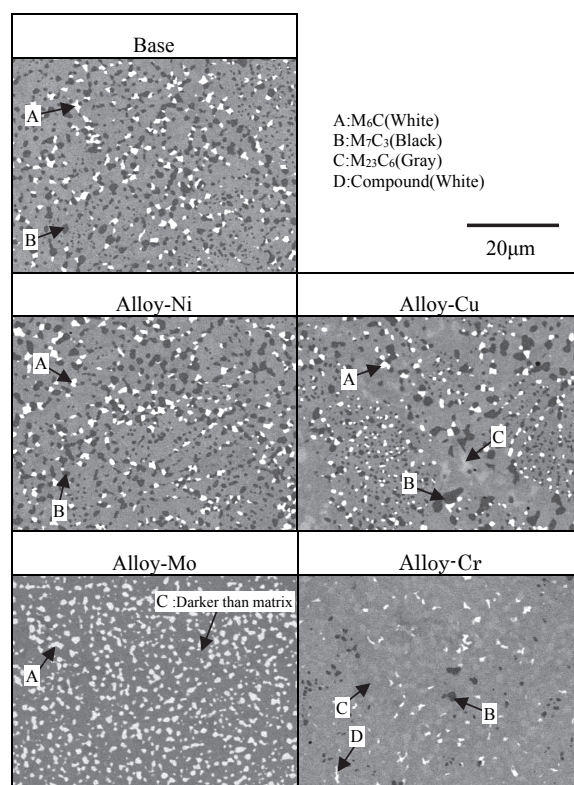


Fig.1 Cross-sectional back scattered electron images of the investigated PM materials.

Alloy-Cuについては、Baseと同様の M_6C 、 M_7C_3 に加え、別のCr系炭化物である $M_{23}C_6$ も認められ、一部の M_7C_3 と $M_{23}C_6$ は $5\mu\text{m}$ 程度に粗大化していた。また、Fig.2に低倍率の反射電子像を示すように、Alloy-Cuは不均一な組織を有することがわかった。すなわち、微細な M_6C と M_7C_3 が分散するRegion-A、 M_7C_3 が粗大化したRegion-B、粗大な $M_{23}C_6$ が生成したRegion-Cが認められる。さらに反射電子像ではマトリックスとのコントラストの差異が小さく明確ではないが、Fig.3に二次電子像を示すように、Alloy-Cuには数 μm の塊状のCu相（EDX分析により93~95%のCuが検出される）および粒界のCu偏析の存在も認められた。

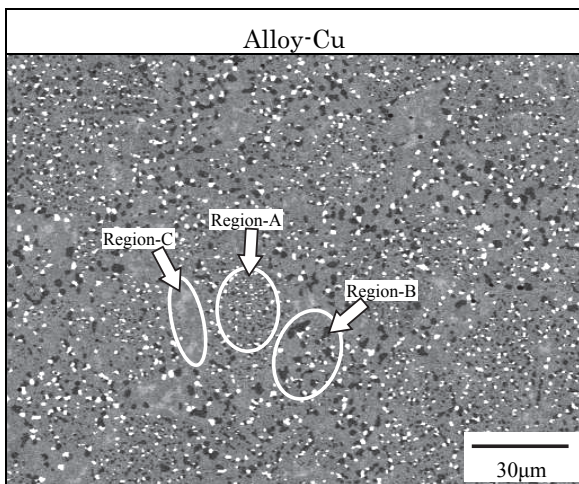


Fig.2 Cross-sectional back scattered electron image of Alloy-Cu at low magnification.

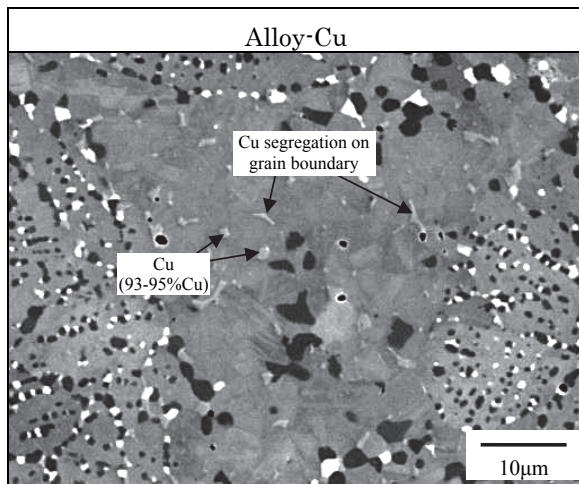


Fig.3 Cross-sectional SEM image of Alloy-Cu.

Mo、Crは炭化物形成元素であることから、Alloy-MoおよびAlloy-Crの炭化物形態はBaseから大きな変化が認められた(Fig.1)。Alloy-MoにおいてはW系炭化物である M_6C の面積率が増加し、さらに $M_{23}C_6$ も認められた。MoはWと同様に M_6C を形成する元素であることから、 M_6C の生成量が増加したと考えられる。一方、Alloy-Crにおいて

は、Baseと同様のCr系炭化物である M_7C_3 の面積率が低くなり、別のCr系炭化物である $M_{23}C_6$ が最も高い面積率で生成することがわかった。また、詳細な構造同定は困難であったが、W濃度の高い金属間化合物と想定される析出物も認められた(Fig.1のAlloy-Crにおける白色相)。

ここで、ベース組成の主元素であるCoに対する各含有元素の混合エンタルピーをTable 2に示す⁴⁾。本実験で用いた元素の中で、CuのみがCoに対して正の混合エンタルピーを有していることがわかる。したがって、Alloy-Cuのみ添加元素により偏析や相分離が起こりやすい合金になったと推察され、これが不均一なミクロ組織の形成に影響したと考えられる。

Table 2 Mixing enthalpies of the atomic pairs between Co and other elements⁴⁾.

	Cr	W	C	Ni	Cu	Mo	Si	Mn	Fe	
$\Delta H_{\text{mix}}(\text{kJ/mol})$	Co	-4	-1	-42	0	+6	-5	-38	-5	-1

3.2 SEM-EDXによるマトリックスおよび炭化物の成分分析

約2.6%Cを含有するCoCrWC系合金のHIP成形体を評価した既報⁵⁾において、マトリックスであるCo固溶体の耐食性が弗酸に対する腐食度に影響することを報告しており、本実験においてもマトリックス成分は重要な因子になることが予想される。EDX分析によるマトリックス成分をTable 3、炭化物成分をTable 4に示す（いずれもCを除く分析値(at.%)）。

Baseの各構成相の成分は、マトリックスのCo固溶体が24at.%Cr、2at.%W、2at.%Siを含有し、 M_6C は23at.%W、 M_7C_3 は86at.%Crをそれぞれ含有する。また、Alloy-Niのマトリックス成分におけるNi濃度は7at.%であり、合金への添加量(5at.%)よりも高い。これは、Niが炭化物形成元素ではないため炭化物への固溶量が低く、マトリックスに濃化したものと考えられる。

Alloy-Cuにおいて、CuもNiと同様に炭化物形成元素ではないため炭化物におけるCu濃度が合金への添加量よりも低い。それと同時に、Fig.3に示したCu相の生成やCuの粒界偏析により、マトリックスにおいてもCu濃度は合金への添加量より低くなっていることがわかった。

Alloy-Moにおいては、W系炭化物である M_6C の成分がBaseから変化し、Wの減分の多くはMoの増分で補われており、両元素は置換していると推測される。したがって合金へのWとMoの合計添加量を増加したことにより M_6C の生成量が増加したと考えられる。また、マトリックス成分においても、わずかながらWの減量とMoの増量が認められ、WとMoの合計量(at.%)は他の試料より高いことがわかった。

Alloy-Crにおいては、マトリックス成分が概ねBaseと同等であり、これは炭化物形成元素であるCrの増量分の多くがCr系炭化物である M_7C_3 および $M_{23}C_6$ を生成した結果と考えられる。

以上のように、添加元素の種類によって炭化物形成能や混合エンタルピーに差異があり、これらに起因するマトリックス成分の変化が見られ、Ni、Cu、Moのマトリックスへの固溶も確認された。

Table 3 Result of SEM-EDX analysis of the matrix in at.%.
.

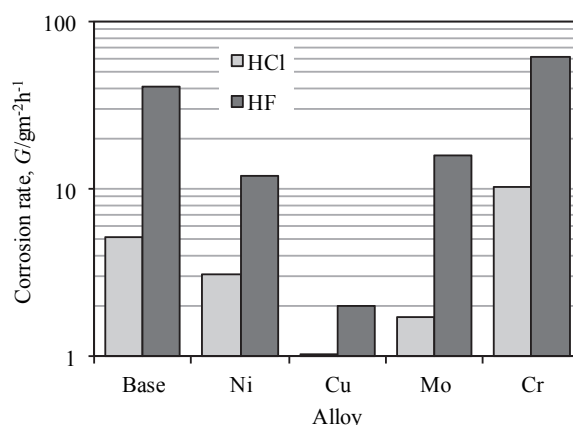
	Co	Cr	W	Ni	Cu	Mo	Si
Base	72	24	2	-	-	-	2
Alloy-Ni	65	24	2	7	-	-	2
Alloy-Cu	68	24	2	-	3	-	3
Alloy-Mo	72	24	1	-	-	2	2
Alloy-Cr	71	25	2	-	-	-	3

Table 4 Result of SEM-EDX analysis of the carbides in at.%.
.

	Co	Cr	W	Ni	Cu	Mo	Si
Base	M_6C	39	30	23	-	-	9
	M_7C_3	13	86	1	-	-	-
Alloy-Ni	M_6C	33	31	23	4	-	10
	M_7C_3	12	87	1	-	-	-
Alloy-Cu	M_6C	37	29	25	-	1	8
	M_7C_3	11	87	2	-	-	-
	$M_{23}C_6$	19	75	6	-	-	-
Alloy-Mo	M_6C	37	26	10	-	-	19
	$M_{23}C_6$	23	71	2	-	-	4
Alloy-Cr	M_7C_3	11	88	1	-	-	-
	$M_{23}C_6$	20	74	5	-	-	-

3.3 耐食性評価

耐食性の評価結果をFig.4に示す。本実験条件において、硝酸および硫酸に対しては、いずれの試料の腐食度も検出限界以下であり、優れた耐食性を示した。塩酸および弗酸に対しては、Alloy-Ni、Alloy-Cu、Alloy-MoでBaseより耐食性の改善が認められ、一方、Alloy-Crで劣化が認められた(Fig.4)。最も耐食性に優れたAlloy-Cuの腐食度はBaseと比較し、塩酸に対し1/5、弗酸に対し1/20であった。

Fig.4 Result of the corrosion test. No corrosion was observed in every tested material against HNO_3 and H_2SO_4 aqueous solutions.

3.4 浸漬試験後の試験片の表面観察

塩酸および弗酸浸漬後の試験片表面の二次電子像をFig.5に示す。顕著な全面腐食がなく細孔のみが認められるAlloy-Cuの弗酸試験を除き、いずれも粒状物が腐食面に残存する腐食形態であり、これらの粒状物はEDX分析から炭化物(M_6C 、 M_7C_3 、 $M_{23}C_6$)であることがわかった。さらに、Fig.6に示す塩酸および弗酸浸漬後の表層断面の反射電子像においてAlloy-Ni、Alloy-Moの観察結果に例示するとおり、腐食面において M_6C 、 M_7C_3 、 $M_{23}C_6$ の表面への突出が認められる。したがって、これら炭化物は塩酸および弗酸に対する耐食性が高く、一方で相対的に耐食性が低いと考えられるマトリックスが優先的に溶出し、腐食したのと考えられた。同様の現象は約2.6%Cを含有したCoCrWC系合金に関する既報⁵⁾でも見られており、本実験における塩酸および弗酸による腐食試験においても、Table 3に示したNi、Cu、Moの固溶によるマトリックスの耐食性改善が、試験片全体の腐食度低減に寄与したと推察される。

なお、Alloy-Moの塩酸および弗酸腐食面には、他の試料より厚い炭化物の残存層が認められる(Fig.6)。これは M_6C の生成量が著しく多く、 $M_{23}C_6$ とともに炭化物がネットワーク状に連結することにより表層からの脱落が抑制されたものと考えられ、結果としてマトリックスの溶出速度を低減し、腐食度低下の一因になった可能性も示唆される。

3.5 Alloy-Cuの塩酸腐食面における細孔

本実験において最も耐食性に優れたAlloy-Cuの塩酸腐食面には、約10 μ m以下の細孔が認められた(Fig.5、Pitと表記)。表層断面の観察(Fig.6)から、細孔は表面の結晶粒1個分程度が局所的に溶出した痕跡と考えられた。

この細孔の発生要因を明らかにするため、鏡面研磨したAlloy-Cuを用い、圧痕によるマーキングで部位を特定で

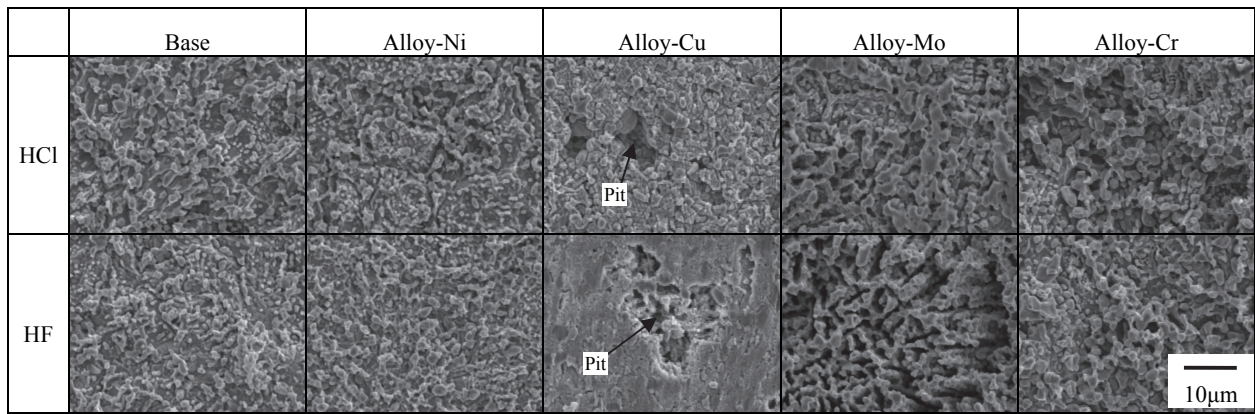


Fig.5 SEM images of the corrosion surfaces after the immersion test.

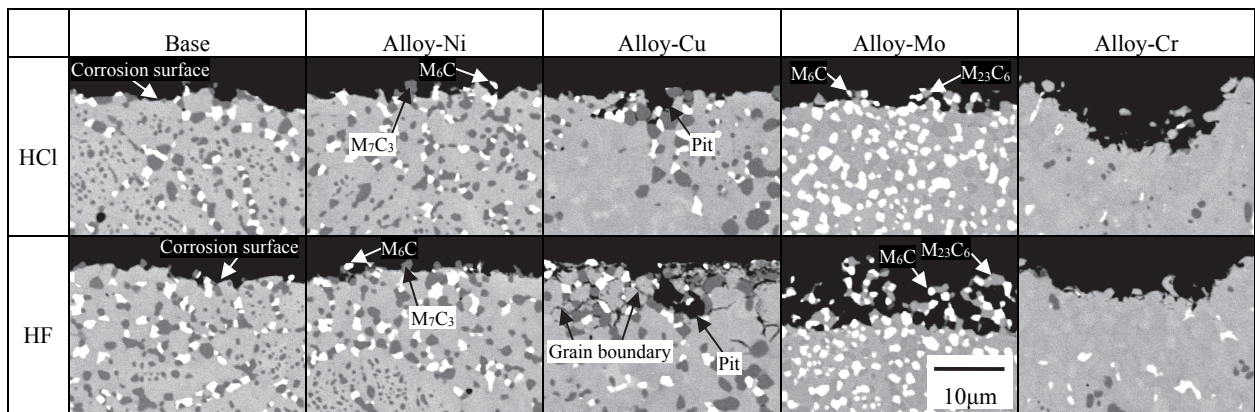


Fig.6 Cross-sectional back scattered electron images under the corrosion surfaces.

きる試験片を作製し、3.6 ksの塩酸浸漬前後で同じ部位の光学顕微鏡観察を行なった。Fig.7において、塩酸浸漬前の写真に白色で見られるCu相が、浸漬後の写真で優先的に溶出し細孔となったことが確認された。このように、Alloy-Cuの塩酸腐食における細孔はCu相が起点となったものと考えられる。

なお、塩酸と同様に還元性酸である弗酸でもAlloy-Cuの腐食面に細孔が見られた(Fig.5)。表層断面の観察(Fig.6)から粒界で連結された数個分の結晶粒が溶出した痕跡と考えられ、塩酸による腐食と同様のCu相およびCuが偏析した粒界において優先的に溶出が進行した可能性が示唆される。

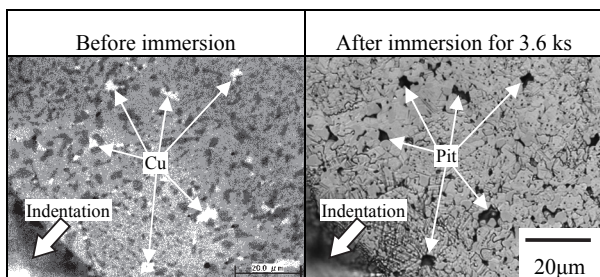


Fig.7 Optical micrographs of the corrosion surfaces of Alloy-Cu before and after immersion into HCl aqueous solution for 3.6 ks.

3.6 機械的特性

Fig.8にロックウェル硬さとシャルピー衝撃値の関係を示す。ロックウェル硬さはBaseと比較し、炭化物形成元素であるMo、Crの添加により増加し、Ni、Cuの添加により減少した。またAlloy-Cuを除き、シャルピー衝撃値とロックウェル硬さには直線的な負の相関が見られ、Alloy-Cuのみ本相関より低いシャルピー衝撃値を示した。Fig.9にBaseおよびAlloy-Cuのシャルピー試験後の起点部における破面のSEM像を示す。Baseの破面には微細な炭化物サイズに相当するディンプルが認められた。一方、Alloy-

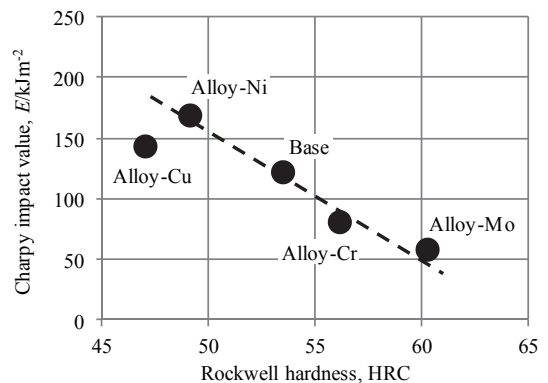


Fig.8 Relationship between Charpy impact value and Rockwell hardness.

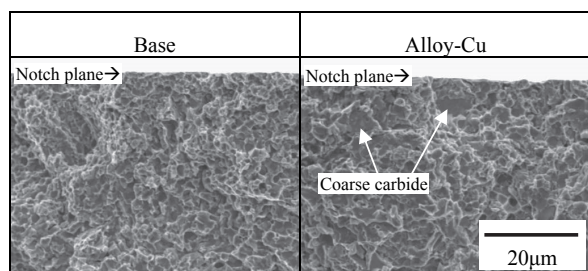


Fig.9 SEM images of the fracture surfaces around the fracture origins.

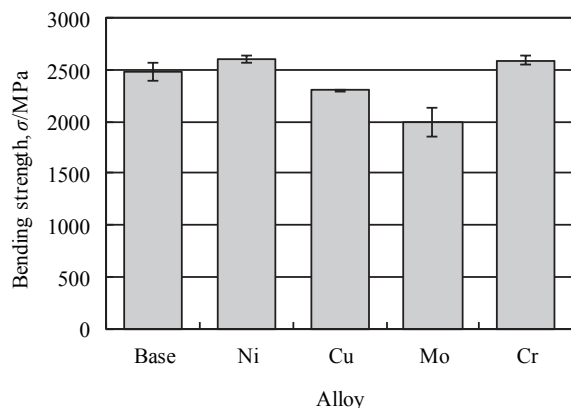


Fig.10 Result of the bend test.

Cuには同様の微細なデンプルに加え、粗大化したCr系炭化物が脆性的に破断した部分も多く認められた。このCr系炭化物の粗大化がAlloy-Cuのシャルピー衝撃値低下の要因と推察される。

抗折強度をFig.10に示す。最も高硬度であったAlloy-Moにおいて、Baseより490 MPaの明確な低下が認められた。他の試料については 2450 ± 150 MPaの範囲であり、Baseからの大きな変化は認められなかった。

4. 結言

1.6%Cを含むCoCrWC系合金のHIP成形体の還元性酸に対する耐食性改善を主な目的とし、諸特性に及ぼすNi、Cu、Mo、Cr添加(5at.%)の影響を検討した。ガスアトマイズ粉末をHIP成形した粉末冶金材による本実験から得られた結果を以下に示す。

- (1)塩酸および弗酸に対する耐食性は、Ni、Cu、Mo添加により改善し、Cr添加により劣化した。腐食面には粒状の炭化物が残存していることからマトリックスが優先的に溶出する腐食形態であると考えられ、Ni、Cu、Moの固溶によるマトリックスの溶出量低減が、主に試験片全体の耐食性改善に寄与したと推測された。また、最も耐食性が改善したAlloy-Cuの腐食度は、Baseと比較し、塩酸に対し1/5、弗酸に対し1/20であった。なお、これらの酸に浸漬した

Alloy-Cuの腐食面には細孔が認められ、鏡面研磨試料を用いた塩酸腐食試験から、本合金に生成したCu相が細孔の発生起点になったと推測された。

- (2)ロックウェル硬さはNi、Cu添加により減少、Mo、Cr添加により増加し、シャルピー衝撃値はAlloy-Cuを除き、ロックウェル硬さに対して直線的な負の相関が見られた。シャルピー試験後の破面観察から、Alloy-Cuは粗大化したCr系炭化物が脆性的に破断するため、本相関より低いシャルピー衝撃値を示したと推察された。

- (3)抗折強度はAlloy-Moのみ明確な低下が認められ、他の合金は 2450 ± 150 MPaの範囲であった。

以上の結果から、本研究対象材において還元性酸に対する耐食性改善に最も有効な添加元素はCuであることがわかった。一方、Cuはベース元素であるCoに対する混合エンタルピーが正であることから、Cu偏析、ミクロ組織不均一化、炭化物粗大化を発生する傾向があると考えられ、これら現象が還元性酸での腐食による細孔の発生やシャルピー衝撃値の低下の要因にもなると推察された。したがって、Cu添加量を最適化し、このようなミクロ組織や構成相の変化を抑制することで、還元性酸の腐食による細孔および機械的特性を改善できる可能性がある。

参考文献

- 1) 澤田俊之：粉体および粉末冶金, 62(2015)4, 158.
- 2) 経済産業省生産動態統計, プラスチック, ふっ素樹脂. (日本弗素樹脂工業会(JFIA)のHPなど掲載)
- 3) J. M. Drapier, A. Davin, A. Magnee, D. Coutouradis and L. Habraken : Wear, 33(1975), 271.
- 4) A. Takeuchi and A. Inoue : Mater. Trans., 46(2005)12, 2817.
- 5) 越智亮介, 澤田俊之：山陽特殊製鋼技報, 25(2018)1, 38.

■著者



澤田 俊之



越智 亮介