0.06% C 鋼 面 上 の W-Co メ ッ キ 層 お よ び その 浸 炭 層 の 酸 化 に つ い て*

山 本 久**

Hisashi Yamamoto: On the Oxidation of W-Co Layer Electrodeposited on 0.06 %C Steel and its Carburized Surface. Making more detailed investigation of the results of our previous study on the hardening of W-Co layer electrodeposited on 0.06 % C steel caused by carburizing in cracked town gas, it was found that the maximum value of 1350 Hv was obtained with heating at 1050~1100°C for about 3 hours, and that the formation rate of tungsten carbide became more rapid at higher temperature beyond about 1000°C. An oxidizing process was observed on the surface of W-Co deposit and its carburized surface by heating in air at the range of 100~1100°C for 1 hour; the weight increase was measured and the structure of the oxidized film was examined by X-ray and electron-diffraction methods. The results obtained were as follows: (1) Hardly any oxide film was formed on either surface by heating below 300°C. (2) The surface layers of the oxide film formed at the temperature over 400°C consisted of Co_3O_4 in both the W-Co deposit and the carburized surface. (3) In the inner parts of oxide films formed at above 900°C, W-Co double oxide (CoWO_4) was detected in W-Co deposit, while only CoO was found on the carburized surface.

(Received August 13, 1959)

I. 結 言

鋼の表面超硬処理の一方法として、軟鋼面上に水溶液電解による W-Co 合金メッキをつけ、これを真空中焼鈍或いは変成都市ガス中にて浸炭するとメッキ層の硬度が上昇す

ることを前報⁽¹⁾にて報告した。本報ではまず浸炭処理について処理温度およびガス流量の変化による硬化の状態並びに結晶構造の変化をさらに詳細に追究し、次にこのメッキ面およびその浸炭面を大気中高温で使用する時の耐酸化性をしらべる目的でその酸化増量を測定した結果を述べる。また W-Co 合金の酸化に関する従来の研究は Co 含有量

** 大阪府立大学工学部

* 1959年4月本会東京大会に発表；0.06% C 鋼面上の W-Co メッキ層の構造について(第2報)

(1) 吉岡, 山本, 星野: 本誌, 23(1959), 132.

7%のものしかないで、著者の得たCo 55wt%のものはメッキ層という特殊なものであるが、その酸化の挙動を知る意味で表面酸化層の構造をX線、電子線回折法でしらべた。

II. 実 験 方 法

メッキ試料の作製は前報と同じく0.06% Cの軟鋼板(20×15×0.3 mm)上に、まず鋼との密着をよくするために約5 μ のNi中間メッキを施し、その上にW-Co(W約45wt%)合金メッキを約30 μ の厚さにつけて試料とした。

浸炭方法はFig.1の如くNi触媒を用いて950°で変成

Fig.1 Equipment of carburizing.

した都市ガス*を内径30mmの反応管に通じこの中に試料をおいた。Ni触媒はイソライト煉瓦粒にNi(NO₃)₂をしみこませて焼いたものである。浸炭炉の温度を900~1100°間の50°間隔の一定温度に保ち、炉を動かして炉中に試料を30分間保つた後試料を炉外で200°まで冷却し、反応管より取出して表面硬度を測定し、次に同一試料を同じ方法で30分ずつ加熱して浸炭時間が合算して4時間になるまでの時間対硬度関係を得た。同一条件について3個の試料を用いその表面硬度の平均をとった。この際ガス流量を150 cc/minと300 cc/minの2通りに変えて見た。

酸化実験はメッキのままの面および、それを150cc/minの流量中で1000°, 2.5 hr浸炭した面のそれぞれを100~1100°間の100°間隔の各温度で1時間空気中で酸化した後、常温にて酸化増量の測定と電子線、X線回折法によって酸化層の結晶構造をしらべた。回折の実験条件は(1)電子線回折; 反射法, 50 kV, カメラ長40 cm, (2) X線回折; X-ray diffractometer, CuK α , Ni filter, 30 kV 15 mA.

III. 実 験 結 果 お よ び 考 察

1. 浸炭処理

軟鋼面上にメッキしたままのW-Co合金の硬度は平均840 Hvであるが、これを変成都市ガス中で浸炭すると表面硬度が増加する。その時の表面硬度の変化をFig.2に示す。前報告で述べた結果を再び図中に点線で示したが、これらの各点はそれぞれの試料を150 cc/minの流量中でその時間まで連続浸炭した場合である。この場合の最高硬度は1360 Hvであるが浸炭時間の間隔が大ききこの値が最高値であるかどうかの疑問もあり、また浸炭温度の間隔も大きいので、今回の実験では同じ流量の下で温度の間隔を細かくとり、また1個の試料の硬度を上記の如く毎回30

分間炉中に保持した後測定しこの過程を重ねて行く方法をとった。その結果を図中の実線で示したが1050°, 1100° 3

Fig.2 Hardness of W-Co deposits carburized.

時間で最高1350 Hv程度に達しそれ以後は軟化する。950°では硬度上昇がおそく4時間で1250 Hvに達している。900°では2時間で1100 Hvに達した後軟化している。これら追加加熱(実線で示す)の場合を連続加熱(点線で示す)の場合と比較すると、いずれの場合も1350 Hv程度が最高であつてこの合金メッキの浸炭表面の最高硬度がこれ位に止まることが知られる。

一方両者の違いとして極大硬度を得るに要する加熱時間を比較すると、1000°以上では前者が後者よりおそいが、900°では逆に前者が早く極大値に達して軟化している。前者の場合は一定温度に保つた炉を動かして1回ごとに試料を30分間炉中に保つようにしたので、試料がその温度に到達するまでの時間を差引くとその温度における実際の保持時間が後者より短い。しかし一方その温度に到達するまでの間の浸炭を考慮せねばならない。このことが上記の相違の原因であると考えられるが、950~1000°を境にして両者の硬化速度が相反しているのはWCの生成速度がこの温度付近を境にして高温で急増することを意味すると思う。

(1) 浸炭層の結晶構造

前報にてメッキ層の結晶構造がWを固溶した α Co固溶体であり、これを真空中で焼鈍すると900~1200°で β Co + γ 相(Co₃W)に変わることを述べた。浸炭層のX線回折図形はいずれの場合も β Co + WCであつてFig.3に追加加熱した時の代表的な3例を示す。その(a)は950°2時間浸炭したもの、(b)は1000°2.5時間、(c)は1100°4時間のものである。いずれの場合もWCの回折線の位置は標準のWCのものに一致するが、 β Coの回折線の位置は(a)および(c)では標準のものより2 θ の小さい方にずれている。これらの位置から β Coの格子常数 a の平均値を求めると(a)では $a=3.584 \text{ \AA}$ 、(b)では $a=3.557 \text{ \AA}$ 、(c)では $a=3.592 \text{ \AA}$ である。標準の β Coの $a=3.554 \text{ \AA}$ に比べると950°2時間浸炭では β Coの a が大きき、この場合はW

* 変成都市ガスの組成; CO₂ tr, Cm Hn tr, O₂ tr, CO 18, CH₄ 8.2, H₂ 55.5, N₂ Res. (vol%)

の炭化量が少なく β Co 中にまだ W が固溶して残っており、1000° 2.5 時間ではこれに比べて W の炭化量が多く

Fig.3 X-ray diffraction patterns of W-Co deposits carburized.

β Co の a が標準に近ずいたのであろう。ところが 1100° 4 時間浸炭したものは β Co の (111) 回折線の強度が弱まり (200) の回折線が消えているがその a が大きくなり、またこのほかに $d=2.02\text{\AA}$ ($2\theta=44.9^\circ$) の回折線が新たに現われている。この $d=2.02\text{\AA}$ は Fe_3C および Ni_3C の最強度回折線に相当し、Co-carbide, Co-W-carbide やその他のものには該当するものが見当らない。 Ni_3C は低温で分解するといわれているので恐らく Fe_3C のものであろう。

Photo.1 に浸炭層の顕微鏡組織を示したが下地と浸炭層

Photo.1 Microstructure of W-Co deposit carburized for 2.5 hr at 1050°. $\times 400$.

との間に拡散層が認められる。これは β Co 中に中間メッキ層 Ni および下地の Fe が拡散したものと考えられ、この $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$ の変化が X 線回折図にその線を与えたものであろう。 β Co 線強度が弱まっていることから β Co の粗大化が考えられ、同時に表層における Fe_3C の生成は相対的に

硬度に対する WC の寄与を少なくする。これらのことが高温長時間浸炭加熱による硬度低下の原因と考えられるが、確定的なことはまだいえない。また Fig.2 中の 900° (実線) の場合に硬度が一度上昇した後下降することについては、前報でこのメッキを真空中で 800~900° 1 時間加熱した時に歪消失によって硬度がメッキ状態より下がることを示したが、この温度での WC の生成量が少ないために、加熱時間が長くなると歪消失による軟化の方が大きく働き硬度が下がるものと思う。

流量の変化: ガス流量を 300 cc/min に増加すると、一例として 1050° の場合を Fig.2 中に示したが硬度極大値を得る時間が少し早くなっている。これ以上の流量では試料表面に煤がたまるようになる。

1100° 以上の浸炭: 軟鋼の全表面をメッキしておつたものでも 1200° では試料全体が溶けて粒状の塊になつてしまい、1150° 付近では試料が変形してしまうのであつて、地まで浸炭されて、溶融点が下つているわけである。1050°, 2.5 時間浸炭した時、地の硬度が 140 Hv より 500 Hv に上昇している。

(2) 酸化実験

メッキ面および浸炭面を空气中で 100~1100° 間の各温度で 1 時間加熱した時の酸化増量を Fig.4 に示す。横軸に絶対温度の逆数を取り縦軸に酸化増量を対数で示した。いずれも 300° まではほとんど酸化は見られず、400° をこえると徐々に酸化が始まり、メッキ面では約 860° 付近を境にして急激に増加し、一方浸炭面では 700° および 1000° で 2 段の変化を示し、1200° 以上ではいずれも酸化が激しく酸化膜ははく離するようになる。

この時の表面構造を電子回折法でしらべると、いずれの場合も Photo.2 のような Co_3O_4 の回折像が得られる。回

Fig.4 Weight increase in oxidation of W-Co deposits by heating for 1 hour.

折像より得た d - I 関係を Fig.5 a, b に示したが、900° 以上にて多少 d の値が大きい方にずれており、また像が点状化して酸化結晶粒の粗大化が見られるが、全体の形は

Co₃O₄のものである。一方、同じ酸化表面層の構造をX線回折でしらべた結果は Fig.5 c~f に示す如くであって、

Photo.2 Elect. diffraction pattern from oxide film on W-Co deposit.

P: Plated surface
C: Carburized surface
(a),(b): Elect. diff. data
(c)~(f): X-ray diff. data Cu K α , Ni filter

Fig.5 Elect. and X-ray diffraction data of oxide films on W-Co deposits.

at r.t.]の生成が始まる。なお Co₃O₄は 900° 以上では分解して CoO となる。W については 700° 以下では α WO₃ (monoclinic), 750° 以上で β WO₃ (tetragonal) および WO₂ (monoclinic) が生成するといわれている⁽²⁾。Co-W 合金の酸化物については従来の研究が少なく、Co 7% 合金について CoO はほとんど認められず WO₂ または WO₃ が見られるといわれている⁽³⁾。

著者の用いた試料の W-Co メッキ (Co 55 wt %) の場合は、低温では W の酸化は見られず Co の選択酸化が進み、

- (2) O.Kubaschewski & B.E.Hopkins: *Oxidation of Metals and Alloys*, London (1953), 172, 176.
(3) O.Kubaschewski Z.Metallk.. 39 (1948), 218.

900° 以上にてメッキ面では CoWO₄ の複酸化物、浸炭面では CoO のみの回折線を与える。以上の結果をまとめると Table 1 になる。このように電子線回折像と X 線回折像が異なっているのは電子回折像が酸化表面層の構造を示し、X 線回折像はそれより内部の構造を主として示しているのである。

Co および W 単体の酸化については多くの研究があり、Co の酸化物としては低温で Co₂O₃ (Hex.) が出来、240° で Co₃O₄ (F.C.C. spinel type) の生成、770° からは CoO (F.C.C.

まず 600° ではメッキ層内の析出物 Co₃W に加わって Co₃O₄ を生じ 700° で CoO が加わって 800° までは Co の酸化物

Table 1 Structure of oxide films on W-Co deposits.

Temp.	As plated		Carburized	
	X-ray diff.	Elect. diff.	X-ray diff.	Elect. diff.
0°	α Co s.s.		β Co + WC	
600°	Co ₃ W + Co ₃ O ₄ (w)	Co ₃ O ₄	WC + Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄
700~800°	Co ₃ O ₄ + CoO (w)	Co ₃ O ₄	Co ₃ O ₄ + CoO	Co ₃ O ₄
900~1100°	CoWO ₄	Co ₃ O ₄	CoO	Co ₃ O ₄

のみである。ところが 900° をこすと W の酸化が起り CoWO₄ なる複酸化物を作る。Fig.4 の 860° 付近の酸化量の急増はこの複酸化物の生成に対応している。また電子回折像の全部が Co₃O₄ であることから、酸化物の表面層は Co の酸化物であつて 900° 以上では CoO であつてもこれが室温に冷却される時に Co₃O₄ に変化したのである。この際表面層に W の酸化物が見られないことは上記の CoWO₄ の生成が内部のものであることを意味する。

一方、浸炭面では酸化前の構造が β Co 中に WC を含むものであるので、メッキ面に比べて Co の選択酸化が一層盛んとなり、700° 付近の CoO の生成と 1000° 付近からの CoO の生成速度の急増が酸化増量曲線の 2 段の変化を与えていると考えられる。また W が炭化物として含まれていることが、W の酸化を抑制して高温にても W の酸化物を作らず、また浸炭面がメッキ面に比べて 1000° 以上で酸化量の少ないことの原因であろう。

IV. 結 論

(1) 0.06% C 鋼面上の W-Co メッキ層を变成都市ガス中で浸炭加熱すると 1050~1100° 約 3 時間で最高硬度 1350 Hv が得られること、および 950~1000° を境にして WC の生成速度が高温にて急増することを知った。

(2) メッキ面およびその浸炭面を空气中で酸化すると、ともに 300° まではほとんど酸化は認められないが、400° 以上で徐々に酸化が始まり、前者では 900°、後者では 1000° 付近より酸化量が急増する。

(3) 酸化層の表面は高温に到るまで、メッキ面、浸炭面ともに Co₃O₄ でおおわれているが、内部では 900° 以上にてメッキ層は CoWO₄、浸炭層は CoO を生じている。

終りに臨み、本研究について終始御指導を賜わった本学教授吉岡正三先生に厚くお礼申し上げます。なおメッキについて御教示を賜わった本学石田武男教授、水野勝三講師、工藤俊之氏、並びに実験に協力された星野明彦君に感謝いたします。