研 究

 H_2SO_4 水溶液中における各種 WC-Co 系超硬合金の耐食性評価砂田 聡^{☆1}, 細田 幸宏^{☆2}, 山本 勉^{☆3}, 真島 一彦^{☆1}^{☆1} 富山大学大学院理工学研究部, 〒930-8555 富山市五福 3190.^{☆2} 富山大学大学院理工学教育部, 〒930-8555 富山市五福 3190.^{☆3} ダイジェット工業(株), 〒547-0002 大阪市平野区加美東 2-1-18.Evaluation of Corrosion Resistance of WC-Co Based Alloys in H_2SO_4 Aqueous SolutionSatoshi Sunada^{☆1}, Yukihiro Hosoda^{☆2}, Tsutomu Yamamoto^{☆3} and Kazuhiko Majima^{☆1}^{☆1} Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan.^{☆2} Graduate School of Science and Engineering for Education, University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan.^{☆3} Dijet Industrial co., Ltd., 2-1-18 Kamihigashi, Hirano-ku, Osaka 547-0002, Japan.

Received January 9, 2007

SYNOPSIS

Though WC-Co cemented carbides are widely used for a variety of machining, cutting, drilling and other applications because of their high strength, high hardness and excellent wear resistance, there exist corrosion issues during practical use. However, little work is currently available in the published literature on this subject. In this study, the corrosion behaviors of three cemented carbide specimens, i.e., WC-Co (Sample A), WC-Cr₃C₂-Co (Sample B) and WC-βt-Co (Sample C) in which βt indicates (Ti, W, Ta, Nb)C, are investigated by the electrochemical methods such as the polarization test and the electrochemical impedance spectroscopy, hereafter shortened as EIS, as well as the immersion test under constant potential in comparison with that of SUS304 stainless steel. The similar active, passive and over passive state regions to SUS304 stainless steel during the polarization test, and the preferential dissolution of Co were observed for all of the three specimens mentioned above. Both Cr₃C₂ and βt improved the corrosion resistance of WC-Co alloy, in which the effect of the former was better than that of the latter. EIS test showed that all of the three samples showed the similar capacitance semicircle in the first quadrant. The induction semicircle followed the capacitance semicircle mentioned above for the sample A and sample C while the other capacitance semicircle followed for the sample B.

KEY WORDS

WC-Co alloys, corrosion mechanism, selective dissolution, polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy

1 緒 言

今日、切削工具として広く使用されている WC-Co 系超硬合金は産業界で重要な役割を果たしている¹⁾ものの、超硬合金の加工中および使用中に生じる表面腐食が問題となる場合がある。そこで、本研究は合金組成の異なる超硬合金を用いて腐食のメカニズムをステンレス鋼との比較で明らかにすることを目的とした。なお、本実験では耐食材料として最も著名な SUS304 ステンレス鋼との腐食挙動²⁻⁵⁾の比較を行うため腐食溶液として最も一般的な H_2SO_4 水溶液を用いて分極曲線測定を行うとともに EPMA による表面観察と元素分析、ICP による溶出イオンの定量を行って基本的な腐食挙動の調査を施し、以後継続して行う実環境中での研究の端緒とした。

2 試料および実験方法

2.1 試料

本実験で使用した原料粉末は平均粒径 $2.1\mu m$ の WC、平均粒径 $1.5\mu m$ の Cr₃C₂、平均粒径 $1.6\mu m$ の複合炭化物 (TiC/TaC/NbC = 50/30/20 mass%: 以後 βt と表記, 焼結後 βt になる) および平均粒径 $1.3\mu m$ の Co である。Table 1 には本実験で用いた WC-Co 系超硬合金の配合組成を示した。Sample A は本研究では基準とする試料である。Sample B は Sample A に Cr₃C₂ を、Sample C は Sample A に βt を添加した試料である。なお、本実験では、Co の組成は 10 mass% と一定とした。また、各合金は健全相域内の中炭素合金とした。これらの試料の寸法は $12.6 \times 12.6 \times 6\text{ mm}^3$ で、上面をダイヤモンド研削後、速やかに

Table 1 Composition of WC-Co based alloys used in this experiment.

Specimen	(mass %)			
	WC	Cr ₃ C ₂	βt	Co
A	90	—	—	10
B	89.4	0.6	—	10
C	75	—	15	10

A: Counter electrode (Pt), B: Specimen, C: Bridge, D: Intermediate beaker, E: Salt bridge, F: Water bath, G: Saturated potassium chloride solution, H: Electrochemical cell, I: Reference electrode, J: Potentiostat, K: FRA, L: Computer

Fig.1 Schematic diagram of apparatus for the measurement of the potentiodynamic polarization curve.

エチルアルコールで洗浄した。この後ただちにアセトンに浸漬し、超音波洗浄を行った。その後、電極棒に固定し、反応面積 $1.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ を残してシリコンラバーで絶縁し、電気化学的測定に用いた。また、SUS304ステンレス鋼は市販の厚さ2 mmの板材を切断し、温度1323 Kの真空中で3.6 ks加熱し急冷した。化学組成は、C: 0.06, Si: 0.43, Mn: 1.10, P: 0.033, S: 0.003, Ni: 8.52, Cr: 18.03, Mo: 0.11, Cu: 0.29, N: 0.0492 mass%である。

2.2 分極曲線の測定

WC-Co系超硬合金およびSUS304のカソード反応およびアノード反応の基本的特性を調べるために分極曲線を測定した。用いた試験装置図をFig.1に示した。本測定システムは恒温槽中にアノード室とカソード室からなる $2.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ のH型電解槽、中間槽、Ag/AgCl ($3.33 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ KCl) 照合電極をブリッジおよび塩橋でつなぐことによって構成されている。本論文の電位はすべてAg/AgCl照合電極電位を基準に示した。試料電極、白金電極および照合電極はポテンシostatに接続されている。パーソナルコンピュータによりポテンシostatを制御し、実験結果を自動記録した。

試験水溶液には $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H₂SO₄水溶液を用いた。試験前にあらかじめ298 Kに保持し、純窒素ガスで十分に脱酸素

した。次に試料電極を試験水溶液に浸漬し、1.8 ks間保持した後、ポテンシostatで -0.8 V から 1.2 V まで掃引速度 $5.0 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ で掃引し、その時の電流密度を自動記録した。

2.3 定電気量腐食試験

腐食により溶出する元素を溶液側から調べるために、定電位による腐食試験を行った。腐食量を制御するために通電する電気量を電極面積 $1.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ において100Cに設定した。試験溶液は2.2で用いたものと同じである。試験前にあらかじめ298 Kに保持しながら純窒素ガスで十分に脱酸素した。試験溶液に電極を浸漬しポテンシostatで -0.10 V の定電位に保持した。100Cに達するまでの時間を測定した。試験後、試験溶液をICP (誘導結合プラズマ)を用いて溶出イオンを定量した。

2.4 電気化学インピーダンス分光法

最近、腐食のメカニズム等の解析には、電気化学インピーダンス分光法 (Electrochemical Impedance Spectroscopy: 以降EIS) がしばしば用いられている。この方法は、律速過程の解析や電極界面を電気的な等価回路にシミュレートし、構成するパラメータの値を調べることができる。本実験ではWC-Co系超硬合金の電気化学的溶解特性を詳細に調べるためにEIS法による試験を行った。

試験溶液は2.2で用いたものと同じである。試験溶液には、上述した同様の方法で脱酸素を施し、温度を298 Kに保った。本実験での $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ H₂SO₄水溶液中におけるSample Aの腐食電位は後述する分極曲線の実験結果より -0.25 V であった。そこで、本実験におけるEIS試験ではいずれの試料においても腐食電位に相当する -0.25 V を基準に規制し、これを中央値として振幅 $1.0 \times 10^{-2} \text{ V}$ の交流電圧を重畳した。交流電圧の周波数を100 kHzから1 mHzまで、周波数が10倍変化する間に5点の周波数を設定し、それぞれのインピーダンスを測定した。得られたインピーダンスの実部ならびに虚部の値を複素平面上に描いた。この場合、虚部のマイナスが第1象限と第2象限になるように描いた。測定値として描かれた複素平面上のインピーダンス軌跡を後述する解析法により解析し、電極界面の状態を示すパラメータを定量化した。

2.5 試料表面観察

本実験では、腐食形態および特定元素の選択溶解の有無を調べるため、腐食前後の試料表面の観察および元素分析を行った。試料を石油エーテルに浸して超音波洗浄し、乾燥後、EPMAを用いて調査した。なお、EPMAにより腐食試験前後のCo濃度を比較する場合は、測定条件を同一にした。

3 実験結果および考察

3.1 分極曲線および組織観察

3.1.1 WC-Co系合金とSUS304ステンレス鋼の分極曲線の比較

WC-Co超硬合金のカソード反応およびアノード反応の基本的特性を調べるために基準の試料であるSample Aの分極曲線を作成し、その結果をFig.2に示した。なお、図中には比較のために、SUS304ステンレス鋼の分極曲線をも合わせて示し

Fig.2 Polarization curves of Type 304 stainless steel and Sample A measured in $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ at 298 K.

Fig.3 Polarization curves of WC-Co based alloys measured in $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ at 298 K.

た。縦軸は電位を示しており、横軸は各電位における電流密度を示している。両試料の分極曲線は自然浸漬電位(以降 E_{corr} と記す)を境界にカソード領域とアノード領域に分けられる。アノード領域は、活性態領域、不動態領域、過不動態領域に分けられた。 E_{corr} はSample Aの場合 -0.25 V であり、SUS304ステンレス鋼の場合 -0.35 V であった。

両試料において、 E_{corr} より低い電位がカソード領域であり、それぞれに良好なターフェル勾配が得られた。そのターフェル勾配として、Sample Aでは、 -0.58 V/decade 、SUS304ステンレス鋼では、 -0.59 V/decade が得られ、両試料ともにほぼ同じ傾きを持っている。このことから両試料ともカソード反応は同じ機構で進行した単純な水素発生型の反応であると考えられる。しかし、カソード反応の規模はSUS304ステンレス鋼よりもSample Aの方が大きいことが確認できた。SUS304ステンレス鋼の場合、カソード極はわずかな不純物であると考えられているが、Sample Aの場合、後述するがカソード極は多量に存在するWCであると推定される。その結果、上記のようにSample Aのカソード反応の規模が大きくなったものと考えられる。

一方、 E_{corr} はSample Aの場合 -0.25 V であり、SUS304ステンレス鋼の場合 -0.35 V であった。主成分が大きく異なるため E_{corr} の値は同列では比較できないが、 E_{corr} における腐食速度を示す腐食電流密度(以降 i_{corr})をターフェル外挿法を用いて算出するとSample Aの場合 $0.15 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ であり、SUS304ステンレス鋼の場合 $0.25 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ であった。活性帯領域における i_{corr} は若干ではあるがSample Aのほうが低い値を示すことが明らかとなった。また、アノード領域には、前述のように両試料とも活性態領域、不動態領域、過不動態領域の3つの領域が見られた。すなわち、Sample Aの場合、 -0.25 V から -0.03 V までが活性態領域、 -0.03 V から 0.80 V までが不動態領域、 0.80 V から 1.20 V までが過不動態領域である。SUS304ステンレス鋼の場合、 -0.35 V から -0.23 V までは活性態領域、 -0.23 V

から 0.95 V 付近までが不動態領域、 0.95 V から 1.20 V までが過不動態領域である。

次に不動態領域においてはSUS304ステンレス鋼とSample Aでは電流密度の上に大きな違いがあることが明らかである。電位 0.50 V における電流密度を比較するとSample Aの場合 $12 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ であるのに対して、SUS304ステンレス鋼の場合 $0.034 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ であった。Sample Aの電流密度はSUS304ステンレス鋼よりも350倍大きかった。これはSample Aに関するCoの不動態皮膜が安定ではないことに起因すると考えられる。このようにWC-Co系合金ではSUS304ステンレス鋼と比較して活性態領域の腐食速度はほとんど変わらないが、安定な不動態皮膜を形成しないことが耐食性が悪い要因の1つとして考えられる。

3.1.2 WC-Co系超硬合金の耐食性に及ぼす各種炭化物添加の影響

WC-Co系超硬合金に各種の炭化物を添加することにより、付加機能が与えられることはよく知られている¹⁾が、耐食性に及ぼす影響については、不明な点が多い。そこで本研究ではWC-Co系超硬合金の耐食性に及ぼす各種炭化物添加の影響について調べた。

Fig.3にSample A、Sample BおよびSample Cの分極曲線を示す。いずれの試料ともにアノード側は、活性態領域、不動態領域、過不動態領域の3つの領域から構成される分極曲線を示した。いずれの試料ともに E_{corr} は -0.25 V を示した。カソード領域の分極曲線は、いずれの試料ともにほぼ重なり、それよりターフェル勾配はいずれの試料ともにほとんど変わらない値を示した。

Sample Bにおける電位 -0.25 V から 0.0 V までの活性態領域では、Sample Aと比較して分極しており、Sample Cにおいても同様の電位範囲でSample Aと比較してわずかではあるが電流密度が小さい値を示した。このような結果から、本実験で用いたWC-Co系超硬合金は活性態領域において添加元素

の影響があるものと考えられる。Fig.4 (a) (b) (c) には、カソード領域の電位 -0.5 V, E_{corr} およびアノード領域の電位 -0.1 V における各試料の電流密度を示し、それぞれの反応速度を比較検討した。

各試料が電位 -0.50 V のとき示した値は Sample A の場合 $38.6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, Sample B の場合 $40.8 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, Sample C の場合 $38.3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ と、同程度の値であり、このことからカソード反応はいずれの試料においても同規模で起こっていると考えられる。これは、カソード極となる WC や付加機能を与えるために添加した炭化物(後述)の面積がいずれの試料においても十分大きく、カソード反応の速度が飽和していることに起因すると考えられる。

自然浸漬時の反応速度を示す i_{corr} は、Sample A の場合 $0.13 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, Sample B の場合 $0.15 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, Sample C の場合 $0.14 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ であり、上述した SUS304 ステンレス鋼と大きな差が見られなかった。このように i_{corr} がほぼ同じ値をとった要因としてアノード極となる Co の面積がほぼ同じであること、カソード極となる WC や添加される炭化物(後述)の面積もほぼ同じであることによるものと考えられる。

各試料が電位 -0.10 V のとき示した値は Sample A の場合 $156 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, Sample B の場合 $18.4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, Sample C の場合 $101 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ であった。この電位において Cr_3C_2 を添加した Sample B は Sample A や Sample C と比較して著しく低い値をとった。これは WC-Ni-Co に Cr_3C_2 を添加した場合、耐食性が向上した結果が得られた研究⁹⁾と類似した結果であると考えられる。この要因として Cr_3C_2 を添加することによって Co 相中に固溶した Cr が Co 上に安定した不働態皮膜を形成することによるものと考えられる。

一方、Fig.3 に示した分極曲線に見られる電位 0.0 V から 0.80 V までの不働態領域に注目すると Sample B は Sample A と比較して 0.0 V から 0.42 V まで電流密度が低い値をとっている。そこで不働態領域の腐食速度を示す電位として 0.20 V を設定し、その電位における各試料の電流密度を Fig.5 に示した。Sample A の場合 $21.2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, Sample B の場合 $4.68 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$,

Sample C の場合 $12.9 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ であった。不働態領域でも Cr_3C_2 を添加した Sample B は Sample A や Sample C と比較して著しく低い値を示した。この要因として前述の電位 -0.10 V の場合と同様に Cr_3C_2 を添加することによって Co 相中に固溶した Cr が Co 上に安定した不働態皮膜を形成することによるものと考えられる。また、Sample C も Sample A と比較して若干低い電流密度を示していることから、わずかではあるが、不働態皮膜を形成する Ti, Ta および Nb が Co 相に拡散し、不働態皮膜を形成する作用が強化されたものと考えられる。以上のことから付加機能を与えるために添加した炭化物が耐食性を向上させる作用があることが確認された。

3.1.3 試験前後における WC-Co 系超硬合金の元素面分析

Fig.6 には Sample A における分極曲線測定前後における試料の二次電子像および Co の元素面分析イメージを示した。Fig.6 (a) は分極曲線測定前の二次電子像、Fig.6 (b) は分極曲線

Fig.5 Current densities of the WC-Co based alloys in the passive state region (-0.20 V).

Fig.4 Current densities of the WC-Co based alloys during polarization test. (a) -0.50 V in cathodic region, (b) -0.25 V of E_{corr} and (c) -0.10 V in anodic region.

Fig.6 Scanning electron micrographs and Co images of the Sample A for (a) and (c) before, (b) and (d) after the polarization test. (a) and (b): scanning electron micrographs, (c) and (d): Co images.

測定後の二次電子像である。また、下段の Fig.6 (c) は分極曲線測定前, Fig.6 (d) は分極曲線測定後のそれぞれの Co のイメージマップである。Fig.6 (a) および Fig.6 (c) より, 分極曲線測定前の試料では Co が全体に均一に分布している。これに対し分極曲線測定後の試料では, Fig.6 (b) および Fig.6 (d) より, 亀の甲羅状に腐食が進行し, 同時に Co の強度が極端に低下していることが認められる。なお, Fig.6 (c) および Fig.6 (d) の矢印は, 画面の平均濃度を示している。

Sample B や Sample C についても Sample A と同様な結果が得られた。これらのことから WC-Co 系超硬合金では, Co が優先溶解する腐食形態であることが判明した。この Co の優先溶解は, 今里ら⁷⁾や Souza⁸⁾の研究結果と一致する挙動を示している。なお, Co の優先溶解から他の WC や添加される炭化物がカソード極として作用しているものと考えられる。

3.2 定電気量腐食試験

上術したように EPMA による表面分析より Co の選択溶解が確認された。さらに詳細に調べるため, 試験溶液中に溶解した金属イオンを定量することによって Co の選択溶解を確認した。Table 2 に定電気量腐食試験で溶解した各金属イオンの質量を示す。Table 2 中で (×) で示した部分は溶出量が検出限界以下であったことを意味する。また, (-) で示した部分は試料に含まれない元素のため測定を行っていないことを意味している。各試料の Co の溶出量は Sample A の場合, 23.2 mg, Sample B の場合 20.9 mg, Sample C の場合 23.8 mg であった。また, Sample B では Cr の溶出も確認されその溶出量は 1.15 mg であった。一方, いずれの試料においても W は検出限界以下で, 本実験では確認できなかった。また, Sample C に含まれる Ti, Ta, Nb の溶出は検出限界以下であった。この結果からいずれの試料も Co の選択溶解があることが確かめられた。なお, Co が選択溶解していることから, Co 以外の WC や添加される炭化物がカソード極として作用しているものと考えられる。

3.3 電気化学インピーダンス分光法

電位を規制して EIS 法を用いて得られる電極界面からのインピーダンス軌跡により, その電位における反応抵抗に関する情報, 反応界面の静電容量に関する情報, 中間吸着体に関する情報, 複数の緩和過程の存在を示す情報を得ることができる。本実験では, 各試料の自然浸漬電位が -0.25 V であったので, いずれの試料ともに -0.25 V に電位を規制して EIS 試験を行った。

Table 2 Analysis results of the dissolved amounts for each element of WC-Co based alloy by ICP (×: non-detected, -: not analyzed).

(×10 ⁻⁶ kg)						
specimen	W	Cr	Ti	Ta	Nb	Co
A	×	-	-	-	-	23.2
B	×	1.15	-	-	-	20.9
C	×	-	×	×	×	23.8

Fig.7 には各試料の電気化学インピーダンスの測定結果を Nyquist 線図に示した。横軸がインピーダンスの実軸成分を示しており, 縦軸はインピーダンスの虚軸成分を示している。Sample A では, 周波数 100 kHz から 0.251 Hz まで容量性半円を描き, 頂点の周波数は 3.98 Hz を示した。この容量性半円は電荷移動抵抗 R_{ct} と電気二重層容量 C_{dl} の並列回路を示している。これに続き 0.251 Hz から 1.0 mHz までは, 複数の小さな誘導性半円が連なつたと考えられる実軸に沿って原点に近づく軌跡が得られた。Sample B では, 周波数 100 kHz から 0.631 Hz まで容量性半円を描き, 頂点の周波数は 1.59 Hz を示した。それに続いて 0.631 Hz から 1.0 mHz までは 2 つ目の容量性半円を描いた。Sample C では, 周波数 100 kHz から 0.1 Hz まで容量性半円を描き, 頂点の周波数は 2.51 Hz を示した。0.1 Hz から 1 mHz までは 2 つの誘導性半円が得られた。各試料の各インピーダンス軌跡は, 周波数 100 kHz からの高い周波数側では, 電荷移動抵抗 R_{ct} と電気二重層容量 C_{dl} から構成される容量性半円を共通して描いたが, Sample A および, Sample C では低周波数側に誘導性の半円が第 4 象限にて確認できた。これに対し, Sample B の場合は高周波数側に現れる R_{ct} と C_{dl} から構成される容量性半円以外に第 1 象限にもう 1 つの容量性半円が確認できた。このような R_{ct} と C_{dl} から構成される半円以外の誘導性の半円および容量性半円は電荷移動過程における中間吸着体を伴う反応のインピーダンス軌跡⁹⁾であると考えられる。これらのことから Sample A および Sample C の場合, 誘導性の半円を示す中間吸着体が存在すると考えられ, Sample B の場合容量性の半円を示す中間吸着体が存在すると考えられる。従って Sample B は Sample A および Sample C とは異なった反応の素過程を経由してアノード反応が起こっていると考えられる。なお, これら中間吸着体の化学種の特定に関しては本実験のみでは決定できないため今後さらに詳しく検討したい。

上述した Fig.7 に示したような電荷移動過程における中間吸着体反応を伴うインピーダンス軌跡は Epelboin¹⁰⁻¹²⁾ ら Armstrong ら¹³⁻¹⁵⁾, Keddam ら¹⁶⁻¹⁸⁾, 原ら⁹⁾, 板垣ら¹⁹⁾によって導出されている。著者らはこれらを参考にしてすでに理論式である式 (1) を導出している⁹⁾。この式 (1) のインピーダンスと測定で得られるインピーダンス軌跡が一致するように

Fig.7 Impedance diagrams of WC-Co based alloys measured under the potential of -0.25 V at 298 K (○□◇: measured points every decade).

各々のパラメータの値を試行錯誤法により決定した。

$$\frac{1}{Z} = \frac{1 + (j\omega\tau_0)^\gamma}{R_{ct}} + \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_i(1 + j\omega\tau_i)} \quad (1)$$

ここで Z は電極インピーダンス、 R_{ct} は既述の電荷移動抵抗、 C_{dl} は既述の電気二重層容量、 j は虚数単位、 ω は規制電位に重畳する交流成分の角周波数、 γ は $0 < \gamma \leq 1$ の範囲内で変化する電極面の粗さに起因⁹⁾して容量性半円が虚軸方向に γ 倍になることに対応する補正パラメータ、 τ_0 は時定数である。なお、 τ_0 は R_{ct} と C_{dl} の積で算出され、高周波数側に現れる容量性半円頂点の周波数を f_0 とした場合 $\tau_0 = (2\pi f_0)^{-1}$ で表せる。また、 R_i は、誘導性および容量性中間吸着体反応に伴う緩和過程の抵抗値、 τ_i はその緩和過程の時定数をそれぞれ示している。

高周波数側上記の方法で各周波数における電極インピーダンス軌跡から腐食抵抗を示す R_{ct} を決定した。Fig.8 には各試料の電荷移動抵抗 R_{ct} の値を示した。Sample A では、 $179 \times 10^{-4} \Omega m^2$ 、Sample B では $341 \times 10^{-4} \Omega m^2$ 、Sample C の場合 $291 \times 10^{-4} \Omega m^2$ を示した。Sample B が最も大きい R_{ct} の値を示した。この結果は、Fig.3 に示した分極曲線の結果では、各試料の分極曲線が自然浸漬電位近傍でほとんど重なったため、 i_{corr} はほとんど同じ値であり、それらの分離が困難であったが、電気化学インピーダンス分光法より得られた R_{ct} を比較することによって耐食性を詳細に評価できることを示すと考えられる。

以上の結果から E_{corr} における耐食性も Cr_3C_2 を添加した WC-Co 系超硬合金が本実験の試料の中で最も耐食性がよいことが明らかになった。

4 ま と め

本論文の主要な部分をまとめると以下ようになる。

- (1) WC-Co 系合金では SUS304 ステンレス鋼と比較して活性領域の耐食性はほとんど変わらないが、Co 相上に安定した不働態皮膜を形成しないことが耐食性がよくない要因の 1 つと考えられる。
- (2) 分極曲線の結果より付加機能を与えるために添加した炭化物が耐食性を向上させることが確認できた。また、炭化物として Cr_3C_2 を添加した場合本実験の試料の中で最も耐食性が良好であった。
- (3) EPMA から得られた元素面分析より WC-Co 系超硬合金は炭化物の溶解が少なく Co のみが優先溶解する腐食形態が確かめられた。
- (4) 定電流量腐食試験の結果より WC-Co 系超硬合金は Co の優先的溶解が起こることが確認された。
- (5) 電気化学インピーダンス分光法から得られる電荷移動抵抗 R_{ct} の値は、 Cr_3C_2 を添加した WC-Co 系超硬合金の方が最も大きくなることが明らかとなった。

文 献

- 1) H.Miura and K.Takagi: "Powder Metallurgy Science",

Fig.8 Charge transfer resistances of the WC-Co based alloys measured under the potential of -0.25 V at 298 K.

Uthidaroukakuho, (1996)481-483.

- 2) S.Sunada, K.Majima and T.Matsuda: "Dissolution Behavior of SUS304 Stainless Steel due to General Corrosion in H₂SO₄-NaCl Aqueous Solution", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 52(2005)530-536.
- 3) S.Sunada, K.Majima, S.Ishida, K.Kanno and Y.Takeda: "Influence of the Manufacturing Process on Corrosion Resistance of Sintered SUS304 Stainless Steel as Mechanical Structural Material", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 52(2005)537-543.
- 4) S.Sunada, K.Majima, S.Ishida, K.Kanno and Y.Takeda: "Influence of Shot Peening on Corrosion Resistance of Sintered SUS304 and SUS316 Stainless Steel", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 52(2005)544-550.
- 5) S.Sunada, T.Yamamoto, K.Majima and N.Nunomura: "Comparison of Corrosion Behavior among I/M, P/M and MIM SUS304 Stainless Steels by Electrochemical Method", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 52(2005)551-561.
- 6) S.Imasato, S.Sakaguchi and Y.Hayashi: "Effect of Cr, C on Corrosion Resistance of WC-Ni-Cr Cemented Carbide", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 45(1998)265-270.
- 7) S.Imasato, S.Sakaguchi, T.Okada and Y.Hayashi: "Effect of WC Grain Size on Corrosion Resistance of WC-Co Cemented Carbide", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 48(2001)609-615.
- 8) V.A.de Souza and A.Neville: "Corrosion and Erosion Damage Mechanisms during Erosion-Corrosion of WC-Co-Cr Cermet Coating", Wear, 255(2003)146-156.
- 9) Y.Hara: "Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy", Japan Society of Corrosion Engineering, (2004)

- 19-28.
- 10) I.Epelboin, M.Keddam and J.C.Lestrde: "Faradaic Impedances and Intermediates in Electrochemical Reactions", Faraday Disc. Chem. Soc., **56**(1974)264-275.
- 11) I.Epelboin and M.Keddam: "Faradaic Impedances: Diffusion Impedance and Reaction Impedance", J. Electrochem. Soc., **117**(1970)1052-1056.
- 12) I.Epelboin, M.Keddam and H.Takenouti: "A Model of the Anodic Behavior of Iron in Sulphuric Acid Medium", Electrochimica Acta, **20**(1975)913-916.
- 13) R.D.Armstrong: "Relaxation Times for Adsorption Coupled with A Homogeneous Reaction in Solution", J. Electroanal. Chem., **22**(1969)49-53.
- 14) R.D.Armstrong and M.Henderson: "Impedance Plane Display of a Reaction with an Adsorbed Intermediate", J. Electroanal. Chem., **39**(1972)81-90.
- 15) R.D.Armstrong and R.E.Firman: "Impedance Plane Display of a Reaction with a Solution Soluble Intermediate", J. Electroanal. Chem., **45**(1973)3-10.
- 16) M.Keddam, O.R.Mattos and H.Takenouti: "Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance. I. Experimental Results and Reaction Model", J. Electrochem. Soc., **128**(1981)257-266.
- 17) M.Keddam, O.R.Mattos and H.Takenouti: "Reaction Model for Iron Dissolution Studied by Electrode Impedance II. Determination of the Reaction Model", J. Electrochem. Soc., **128**(1981)266-274.
- 18) M.Keddam, J.-F.Lizee, C.Pallotta and H.Takenouti: "Electrochemical Behavior of Passive Iron in Acid Medium I. Impedance Approach", J. Electrochem. Soc., **131**(1984)2016-2024.
- 19) M.Itagaki and K.Watanabe: "Relation between Adsorption and Electrochemical Impedance in Anodic Dissolution of Metal", DENKI KAGAKU, **65**(1997)758-764.