溶浸を応用したハードフェーシングに関する研究(第1報)

—— WC を被溶浸体とした溶浸層の諸性質* ——

橋本雅彦**・大森慎一郎**・日高謙介***・寺本隆郎****

Yasuhiko Hashimoto, Shinichirô Ômori, Kensuke Hidaka and Takao Teramoto:
On the Hardfacing by the Application of Infiltration (I) —Properties of Hardfaced
Layers on WC Skeletons—

The application of infiltration to the hardfacing was examined by using the skeletons of WC compacts (particle size: $0.5\text{--}2\mu$) and the infiltrants of Ni-B-Si, Co-B-Si, Ni-P, Fe-C, Fe-C-Mo and Fe-C-W alloys having nearly eutectic composition.

In all cases, the infiltration proceeded successfully and the hardfaced layers which tightly adhered to base metal were obtained.

Among them, the system WC/Ni-3%B-4.5%Si was particularly excellent in the mechanical properties such as hardness, rupture strength and abrasion resistance.

Small addition of Cu or Cr into the system improved remarkably the corrosion resistance in 5% boiling H_2SO_4 or HCl aqueous solution.

(Received November 18, 1970)

1 緒 言

従来、ハードフェーシングは溶接棒による肉盛であった。最近では溶射技術と溶射用合金の発展に伴い肉盛層の性質は向上したが、さらに高度の耐摩耗性が要求される場合、あるいは精密部品などへの応用に対しては必ずしも満足できる状態には至っていない。超硬合金をインサートすれば優れた耐摩耗性を付与できるが工程が多い。

ところで、耐熱耐摩材料や工具などを対象としたサーメットの製造に近年しばしば溶浸法が応用されている^{1,2)}が、溶浸法をハードフェーシングに応用した例はほとんどない。

この現状から、著者らは高度の耐摩耗性、あるいは優れた耐食性をも兼備し、さらに微細な組織を有し、精密機械部品に適するハードフェーシング層を比較的簡単な工程によって得る方法として溶浸法を応用する方法を考案した。すなわち、Fig. 1(b), (c) に示すように、WC, TiC などの硬質物質粉末よりなる圧粉体②を被溶浸体として母材①の所定位置に設置し、これに接して溶浸材③をおき、全体を加熱して溶浸合金を生成させるとともに生成した溶浸合金を母材に接着させてハードフェーシング層を形成させるものである。

この構想に基づいて実験を行なった結果、十分粒度の細かい硬質粉末よりなる圧粉体と、適切な溶浸材を用い

た場合には、微細な硬質相を多量かつ均一に分散させ、耐摩耗性、耐食性の優れたハードフェーシング層を設けることができ、その機械的性質も良好であることが認められた。

本報では、まず硬質粉末として WC 粉末を用い、こ

① Base metal
② Green compacts of hard metal powders
③ Infiltrant

Fig. 1 Schematic diagram of hardfacing by infiltration.

* 昭和44年本協会秋季大会(広島)にて発表

** 姫路工業大学金属材料工学教室 姫路市書写西坂

*** 福田金属箔粉工業(株) 京都市東山区山科

**** 生産開発科学研究所 京都市左京区森本町

現在：福田金属箔粉工業(株) 京都市東山区山科

Table 1 Infiltrants used for hardfacing.

Infiltrant	Melting point (°C)	Hardness (HRC)	Transverse rupture strength (kg/mm ²)	Weight loss, in boiling acid (g/m ² /hr)		
				5% H_2SO_4	5% HCl	5% HNO_3
Ni-3%B-4.5%Si	1030	56	108	13.2	105	576
Ni-3%B-4.5%Si-3%Cu		56	124	0.28	14.6	227
Ni-3%B-4.5%Si-4%Cr				24.3	115	
Ni-3%B-4.5%Si-5%Fe		59	121			
Ni-10%P	880		Brittle			
Fe-4.3%C-0.7%Si	1150		do			
Fe-4.3%C-10%Mo	1040					
Fe-3.7%C-17%W-0.5%B	1083					
Co-3%B-4.5%Si	1075					
Co-1.2%B-2.4%Si-4.5%W-21%Cr	1150	50	135	337	71.2	0.08

Photo. 1 Microstructures of representative infiltrants.

れと成分組成の異なる溶浸材を組み合わせることによって生成したハードフェーシング層の機械的性質、耐摩耗性および耐食性について比較を行なった結果を報告する。溶浸合金の金属組織学的検討、あるいは溶浸時の組織変化などについては別報で述べる。

II 実 験

II-1 溶 浸 材

溶浸材の具備すべき条件としては、一般の溶浸合金（機械部品あるいは電気接点合金など）製造の場合と同様に、(1) 一定温度で融解する、たとえば純金属、金属間化合物、共晶組成合金などが望ましい*、(2) 著しく高い溶浸温度を必要としないこと、(3) 溶浸材と被溶浸体の間に著しく高い相互溶解度を持たないこと、などのほかに次のことが考えられる。(4) 溶浸材の使用量はその体積において圧粉体の粒間に存在する空孔を満たすに必要な量あるいはわずかに過剰量を必要とする**。

一方被溶浸体（圧粉体）の有する多孔率は使用粉末の粒形、粒度分布によって相違はあるが WC 粉末などの場合通常55%前後であるから、溶浸合金中の溶浸材の占める体積は約45%となり、この体積は WC-Co 超硬合金中

の結合材の容積比10~30%に比べて大きい。したがって溶浸材自身にもある程度高い耐摩耗性を付与させなければ溶浸合金の耐摩耗性は十分高いものにはならないことが予想される。溶浸合金に耐食性も兼ねさせねばならない場合は溶浸材にも耐食性が要求される。

以上の観点から、溶浸材として Table 1 に示すものを選んだ。表にはカタサ、抗折力および耐蝕試験データも一部付記した。これらは Photo. 1 の顕微鏡組織で明らかのように、いずれも二元または多元共晶組成に近く、比較的低いほぼ一定温度で融解し、共晶成分の中に硬質の金属間化合物を含み、カタサも比較的高い。

これらの溶浸材はエレマ炉を用い Ar 中で溶製し、金型鑄造後破碎するかあるいはボタン溶解炉により溶製後破碎して8~200メッシュの粒ないし粉末とした。破碎粒度の変化は溶浸状況、溶浸合金の性質に検知し得る影響

* 融解温度区間を有する場合は、最初に融解した部分から溶浸が進行し、一種の溶離に似た現象が起こり、溶浸後各部の組成が均一でなくなる³⁾。

** 使用量が少ない場合は溶浸に際して体積収縮を起こし、ハードフェーシング層にき裂を生ずることがある。わずかな過剰量を用いればわずかに体積膨脹を起こすが欠陥は生じない。

は与えなかった。

II-2 被溶浸体

本研究では被溶浸体として WC 圧粉体を用いた。使用 WC 粉末は WC-Co 超硬合金(耐摩工具)より電気化学的に分離したもので、Photo. 2 に示すように W を炭化したままの市販 WC と比較して角ばった粒形をしているが、このほか微粉 (Co 結合相から分離したものと思われる) を多く含み、市販 WC 粉に比べ圧粉密度が高い*。この粉末 10g に 2~4% のカンフルまたはパラフィンを加え、成形圧力 $2t/cm^2$ において巾 10mm、長さ 32mm、厚さ約 3.5mm の矩形板状に圧粉成形して被溶浸体とした。さらにリング状ハードフェーシングの可能性とその機械的性質を検討するための被溶浸体として、Fig. 1(c) のように、母材にリング状に設けた溝の中へ WC 粉末を詰めこみ、上パンチを用いて同じく $2t/cm^2$ で圧粉成形したものを用いた。

Photo. 2 Electron microphotograph of WC powders recovered from WC-Co sintered alloy.

II-3 実験方法

前述のようにして調製した矩形板状の被溶浸体は、Fig. 1(a), (b) のように、溶浸材とともに H_2 気流中で所定温度 ($\cong m.p. + 50^\circ C$)、所定時間 (本報の場合 30 min) 加熱して溶浸を行なわせた後炉冷した。Fig. 1(a) は母材を用いていないのでハードフェーシングとはいえないが、この方法で作製した試料についてカタサ、抗折力および腐食試験を行なった。Fig. 1(b) における母材 (10mm 角) には軟鋼 (SS41) またはステンレス鋼 (SUS 52 または SUS27) を使用し、この方法で作製した試料によってカタサおよび摩耗試験を行なった。Fig. 1(c) に示したリング状試料の作製は真空中高周波加熱により行ない、測温は光温度計によった。

溶浸した試料は A 砥石またはエメリー紙による研磨がほとんど不可能なため、G.C. および PVA 砥石によって表面研磨を行なった。

カタサの測定はロックウエル C スケールにより、抗折

* 回収 WC 粉末と市販 WC 粉末を用いた場合の比較は次報で述べる。

試験は ASTM 規格 (B312-58T) の方法に基づいて行なった。

耐摩耗試験は、Fig. 1(b) の方法で母材に接着させた試料を用い、グリットブラストによる摩耗試験および油潤滑摺動摩耗試験の 2 種類について行なった。グリットブラスト試験では、空気圧力 $7kg/cm^2$ とし、ノズルより 100mm の距離に試料を設置し、グリット 20kg を投射し、試料の重量減より耐摩耗性を検討した。油潤滑摺動摩耗試験では、Photo. 3 に示す試験機を用い、直径 30mm、厚さ 5mm の SKD-1 熱処理リング ($HRC=56$) を回転子、試料を固定子とし、#30 モビル油を潤滑剤とし、摩耗痕の面積を投影器により測定した。

Photo. 3 Abrasion testing machine.

耐食試験は、5% 沸騰 H_2SO_4 , HCl および HNO_3 について、ステンレス鋼の腐食試験法 (JIS, G4303, (1962)) に準じ、300c.c. マイエルフラスコにリービッヒ冷却器を取り付け、液量 200c.c., 浸漬時間 6 時間における腐食減量を求めた。試験片は、#200 G.C. 砥石により、約 15 mm $\times$ 10 mm $\times$ 3.5 mm の直方体状に、湿式研磨したものをを用いた。

III 実験結果および考察

III-1 溶浸状況

実験を行なったすべての系について、溶浸状況は一般に良好であり、比較的低い溶浸温度 ($\cong m.p. + 50^\circ C$) で健全な溶浸層を設けることができた。特に Ni-B-Si 系は大気中でも溶浸可能であったが、これは B の脱酸効果および B_2O_3 と WO_3 が易溶性のフラックスを形成するためと思われる⁴⁾。Ni-P 系および Fe-C-Si 系では場合によってブローホールを生ずることもあったが、Ni-P 系では 0.2~2% の B および Si の添加により改善された。Fe-C-W 系では、一種の溶離に似た現象がみられ、高い溶浸温度を必要としたが、これについてはさらに検討を要する。Cr 添加量の多い溶浸材を用いた場合は溶浸量に限度があり、被溶浸体の空隙をみだす程度以上の溶浸は行なわれなかった。母材との接着は一般に良好で、すべての場合、槌打による接着面の剝離は起こらなかった。Ni-B-Si 系の溶浸合金は母材とともに赤熱後水中

Table 2 Mechanical properties of infiltrated alloys.

Experiment No.	Infiltrant	Infiltration temperature (°C)	Hardness (H _R C)	Transverse rupture strength (kg/mm ²)
516	Ni-3%B-4.5%Si	1100	67.1	111.2
540	Ni-3%B-4.5%Si-3%Cu	1100	65.2	93.5
281	Ni-3%B-4.5%Si-4%Cr	1100	69.8	33.5
489	Ni-3%B-4.5%Si-5%Fe	1100	71.0	83.8
257	Ni-10%P	1000	66.8	24.1
359	Fe-4.3%C-0.7%Si	1200	67.6	51.4
357	Fe-4.3%C-10%Mo	1200	71.0	12.6
387	Fe-3.7%C-17%W-0.5%B	1250	71.5	68.5
379	Co-3%B-4.5%Si	1200	65.7	31.8
250	Co-1.2%B-2.4%Si-4.5%W-21%Cr	1200	H _R A 87.4	<2

投入による熱衝撃にも耐えた。

リング状母材へのハードフェーシングでは、溶浸開始時に、圧粉体は一たん著しく収縮し、そのため数か所で切断するが、Ni-3%B-4.5%Siを溶浸材とした場合は、溶浸の進行とともに再び膨脹して切断部は完全に溶着し、この部分を顕微鏡およびマイクロビッカースカタサ試験により綿密に検討したが、他の部分との相違は検出できなかった。しかし、Cr添加量の多い溶浸材を用いた場合には、切断部の溶着が不完全で、この部分にヘヤークラックを残した。

Ⅲ-2 カタサおよび抗折力

WC重量/溶浸材重量（以下この比を溶浸比と呼ぶこととする）を1.5とし^{*}、30分間溶浸を行なった場合の各溶浸合金のカタサおよび抗折力をTable 2に示す。

Ni-B-Si系の溶浸合金はカタサ、抗折力ともに他の系に比べて優れた結果が得られた。これにCr、CuあるいはFeを添加した系では抗折力が減少しているが、CrおよびCuの添加は、後述するように、耐摩および耐食性の改善に重要であり、また、母材がFe系の場合は、Feの溶け込みが問題となるので、これら添加元素の影響については次報で詳述する。

Ni-P、Fe-C-Mo、およびCo-B-Si系の溶浸合金は、カタサについてはNi-B-Si系とほぼ同等であったが、抗折力においてかなり低値を示した。Co-B-Si系は同様の組成のNi-B-Si系に比べ抗折力が低く、しかも溶浸温度は高く、Ni系に比べて長所は見出されなかった。この現象はCo-Cr-B-Si系で特に顕著で、抗折力はわずか2kg/mm²にも及ばなかった。

Fe-C-Si系では、1200°C、30分溶浸後、炉冷したまま

^{*} 厳密には(WC容積/溶浸材容積)一定条件において比較すべきであるが、同一溶浸材の場合、上記比率の若干の変化が溶浸合金の機械的性質などに与える影響は比較的少なかったため便宜上重量比一定の条件で比較を行なった。

本実験の場合、重量表示による溶浸比1.5において、溶浸材体積はWC圧粉体中に存在する空孔の体積よりも若干大となるため、この比率において比較を行なった。

の試料のカタサはH_RC63.2、抗折力は81.0kg/mm²であったが、これを1000°Cに再加熱後空冷することにより、Table 2に示すようにカタサはH_RC67.6に上昇し抗折力は51.4kg/mm²に低下し、熱処理による硬化が現われた。これは溶浸材中へのWCの溶解によるものと考ええる。

Fe-C-W系はNi-B-Si系について機械的性質が良好であった。

Ⅲ-3 組織

各溶浸合金の顕微鏡組織をPhoto. 4に示す。いずれもWC粒は健全でマトリックス中に多数分散しているが、その粒度は用いた溶浸材によって若干の変化がみられた。

Ni-B-Si系ではややWCの粒成長がみられたが、マトリックスの共晶組織は溶浸材そのもののそれに比べて微細であった。この系に3%Cuあるいは5%Feを添加した系では、特に組織の変化は認められなかったが、4%Crを添加した系ではWCの粒成長は顕著に抑制され、著しく微細な組織が得られた。

Ni-P系ではWC粒はNi-B-Si系に比べ微細であるが、これは溶浸温度がNi-B-Si系よりも100°C低い1000°Cであったことにも起因すると考えられる。

Fe-C-Si系では、Fe-W-C状態図⁹⁾からわかるように、WCを溶解してさらに低融点合金(3.7C, 17W, Bal, Fe, 3元共晶温度, 1085°C)を形成する可能性がある。事実、溶浸温度を1250°Cまで高めると、溶浸時に多量の液相を生じて半流動状態となり著しく変形した。溶浸材自体の焼入性は、その組成から明かなように悪く、マルテンサイト変態を起こさせるためには水焼入ないしは油焼入を必要とするが溶浸合金は空冷によって硬化が見られたことは、Feマトリックス中にWが溶解し、空冷時のAr'変態を抑制し、Ms点においてマルテンサイトを生成したためと考えられる。WC粒の粗大化はNi-B-Si系に比べて少なかった。

Photo. 4 Microstructures of the infiltrated alloys.

Fe-C-Mo および Fe-C-W 系溶浸材は、溶浸合金中の硬質炭化物粒子の密度をさらに高める目的で用いたものだが、前者では抗折力が低く、実用性に乏しいと思われたが、後者は、機械的性質もすぐれ、Photo. 4(f)に示すように、WC 粒子が高密度かつ均一に分散し、組織的にも良好であった。

III-4 耐摩耗性

III-4-1 グリットブラスト試験

この摩耗条件は衝撃摩耗に属するものであるが、母材を十分にしゃへいできなかったため、定量的な試験結果は得られなかった。しかし、定性的には次のことが認められた。すなわち、本研究による試料は、この種の摩耗に対する耐摩耗性が一般に良好であり、特に WC 粒度が十分細かく、かつ高硬度の試料、たとえば、Cr 含有の Ni-B-Si, Fe-C-W 系などではグリット投射による面の荒れはほとんどみられず、肉眼観察では、耐摩材として用いられている 27%Cr 鋳鉄（熱処理, $H_R C 66$ ）よりも優れた耐摩耗性が認められた。

III-4-2 油潤滑摺動摩耗試験

荷重 6.6kg, 回転数 830r.p.m. による試験結果を Fig.

Fig. 2 Results of abrasion test. (6.6kg load, 830r.p.m.) Q: Quenched

Table 3 Results of corrosion test.

Experiment No.	Infiltrant	Weight loss, in boiling acid (g/m ² /hr)		
		5% H ₂ SO ₄	5% HCl	5% HNO ₃
516	Ni-3%B-4.5%Si	6.52	70.85	164
540	Ni-3%B-4.5%Si-3%Cu	0.41	13.6	103
281	Ni-3%B-4.5%Si-4%Cr	8.37	44.5	67.8
489	Ni-3%B-4.5%Si-5%Fe	6.42	77.2	248
257	Ni-10%P	2.42		265
359	Fe-4.3%C-0.7%Si	362	377	331
357	Fe-4.3%C-10%Mo	271	336	289
387	Fe-3.7%C-17%W-0.5%B	264	382	295
379	Co-3%B-4.5%Si	40.4		315
150	Co-1.2%B-2.4%Si-4.5%W-21%Cr	78.5	71.4	327

Fig. 3 Results of abrasion test. (15.7kg load, 3320r.p.m.)

2 に示す*. 図から、溶浸合金の耐摩性は他種材料に比べて一般に良好であり、中でも、Ni-B-Si 系が特に優れていることが認められた。しかし、この試験条件では溶浸合金の摩耗痕面積が著しく小さく、測定が困難であったため、さらに荷重と回転数を高め、荷重 15.7kg、回転数 3320r.p.m. による試験を行なった。結果を Fig. 3* に示す。図から明らかなように、このような高応力の油潤滑摩耗では、その耐摩性は必ずしもカタサと一致せず、この場合も Ni-B-Si 系が安定した耐摩性を示した。Fe 系は高硬度の割合には大きい摩耗量を示した。Ni-P 系は Ni-B-Si 系に比べ、耐摩性はかなり劣る結果を示した。

III-5 耐食性

試験結果を Table 3 に示す。表からわかるように、Ni-B-Si に Cu あるいは Cr を添加した系では、単独の系に比べて耐食性は著しく改善され、他の系に比較しても優れた耐食性が示された。Ni-3%B-4.5%Si 系溶浸合金の耐 H₂SO₄ 性は SUS-32 程度であったが、3%Cu が添加されると、H₂SO₄ に対して10倍以上、また HCl に対しても数倍の向上がみられた。耐 HNO₃ 性については、Cu 添加により若干改善はされたが、まだ十分満足するには至らなかった。Cu 添加による還元性酸に対する耐食性の向上は一般にステンレス鋼にも見られる現象であり、また Ni 合金の HNO₃ に対する耐食性の悪いことも一般的な現象であり、本研究における溶浸合金もその例外ではなかった。耐 HNO₃ 性の改善については、今後さらに検討が必要と考えられる。Cr 添加により耐 H₂SO₄、HCl 性が向上することと、前に述べた、溶浸に限度があり、溶浸合金の強度が低下することなどを考え合わせると、Cr 添加により溶浸時に何等かの相変化が起こったと考えられる。Fe 添加の影響は複雑であり、まだ十分に傾向が把握されたとはいえないが、Fe の存在により耐食性は若干低下の傾向がみられた。しかしその程度はわずかであり、大きな支障にはならないと考えられる。この場合でもさらに少量の Cu 添加により、耐 H₂SO₄、HCl 性はかなり改善されることが認められた。

Ni-P 系も耐食性は概して良好であった。Co 系および Fe-C-Si 系の耐食性は著しく不良であった。

Photo. 5 に WC/Ni-3%B-4.5Si 溶浸合金の腐食進行状況を示す*. WC 粒は耐食性があり、腐食は溶浸相中の最も腐食されやすい Ni 固溶体の部分から進行することが認められる。したがって腐食が進行すると、WC 粒は溶浸相中の腐食されにくい相とともに、溶浸前のスケレトンに似た状態に戻って、チョーク状となって残留する。このため、腐食環境下での摩耗においては、上述

* 溶浸比の異なる試験値も参考のため記入した、

** わかりやすいために 6μWC 粒を用いたものを示す。

Photo. 5 The initial stage of corrosion (by 5% HCl soln.) $\times 2000 \times 3/5$

の硬質スケルトンが削り取られ、これが研磨剤の役目をして摩耗を促進するおそれがある。これゆえに、耐食性は著しく良好でなければならず、今後さらに検討を加える必要があると考えられる。

IV 結 言

粒度 $0.5 \sim 2 \mu$ の WC 圧粉体を被溶浸体とし、Ni-B-Si, Co-B-Si, Ni-P, Fe-C, Fe-C-Mo, Fe-C-W 系およびこれらに若干の第3元素を加えた、2元または多元共晶に近い合金を溶浸材として、溶浸を応用したハード

フェーシングの可能性ならびに、得られた溶浸合金のカタサ、抗折力および耐摩、耐食性について検討した。結果を要約すると次のとおりである。

(1) 実験したすべての系について、溶浸状況は一般に良好であり、硬質粒子を微細均一に分散させた組織を有するハードフェーシング層を得ることができ、母材との接着も良好であった。リング状母材へのハードフェーシングも可能であった。

(2) 特に、Ni-3%B-4.5%Si 合金を溶浸材とした溶浸合金はカタサおよび抗折値が高く、高応力下での油潤滑摺動摩耗に対しても安定した耐摩性を示した。

(3) Ni-3%B-4.5%Si に少量の Cu あるいは Cr を添加した溶浸材を用いた場合は、溶浸合金の抗折力は減少したが、 H_2SO_4 および HCl に対する耐食性は著しく改善された。

文 献

- 1) C.G. Goetzel and J.B. Admec: Metal Progr., 70 [6] (1965), 101.
- 2) Jersey Production Co., J.P. 41-16366 (1966).
- 3) 渡辺, 大淵: 粉体および粉末冶金, 15 (1968), 118.
- 4) E.M. Levin: J. Am. Cer. Soc., 48 (1965), 491.
- 5) 武田: 金属の研究, 6 (1929), 445

会 告

第3回粉末冶金入門講座

粉末冶金に直接関係ある技術者、研究者のみならずこれから粉末冶金関係の仕事に携わろうとする方や広くユーザー、事務担当者、営業担当者の方々をも対象として粉末冶金について極く基礎的な事柄を中広く解説することをねらいとしております。

プログラム

9月7日(火)

1. 粉末冶金とは (京都大学) 中西 典彦
2. 粉末冶金に用いられる金属粉について (金材研) 田村 皖司
3. 粉末冶金製品はどのようにして作られるか (住友電工) 川北 宇夫
4. 粉末冶金製品の性質について (神戸製鋼) 湯河 透

9月8日(水)

5. 粉末冶金応用製品について

- (1) 焼結機械部品について (早稲田大学) 渡辺 悦尚
- (2) 超硬合金について (東芝タンガロイ) 深津 保
- (3) 複合材料について (日本大学) 土方 俊三
- (4) 高融点金属, 電気材料, その他 (三菱金属) 的場 敏夫

6. 見学会 (金属材料技術研究所 粉末冶金研究室)

会期: 昭和46年9月7日(火)~9日(水)

会場: 金属材料技術研究所 講堂

(東京都目黒区中目黒2-3-12)

定員: 120名 (定員になり次第締切らせて頂きます)

聴講料 (テキスト代含む)

学生会員 3,000円 学生非会員 5,000円
正会員 8,000円 非会員 12,000円

特別会員(3名につき) 20,000円

※ 3名以上増すごとに 3,000円
(2名以下は正会員扱い)

申込締切日: 昭和46年8月31日(火)

申込方法: 参加者氏名, 連絡先, 勤務先名を明記の上聴講料(現金書留)を添えて本会事務局あてお申し込み下さい。