研究

WC-Cr₃C₂-15 mass%Ni 合金の性質*

土 屋 信次郎**, 寺 田 修**
佐々木 章**, 鈴 木 寿***

Nobujiro Tsuchiya, Osamu Terada, Akira Sasaki and Hisashi Suzuki: Some Properties of WC-Cr₃C₂-15 mass%Ni Alloy.

The phase diagram of WC-Cr₃C₂-15 mass%Ni alloy was previously studied by the authors. The present study was undertaken to describe some properties such as mechanical properties, resistances to corrosion and oxidation, etc. of two-phase WC-Cr₃C₂-15 mass%Ni alloy in relation to Cr₃C₂ and carbon contents of the alloy.

It was found that the properties of two-phase alloy varied in a regular manner according to the Cr₃C₂ and carbon contents. For instance, transverse-rupture strength and hardness of the alloy increased with increasing Cr₃C₂ (up to 2~3 mass%) and decreasing carbon contents within the phase region. The resistance to corrosion in different solutions showed a strong dependency on the binder phase compositions.

(Received April 8, 1988)

I 緒 言

WC-Cr₃C₂-Ni 系合金は非強磁性合金などとして多用されつつあるが、WC-Ni 合金の二相域に及ぼす Cr₃C₂ 添加量の影響が明らかになっていなかったため、著者らはこれについて検討を加え、結果は既に報告¹⁾した。ここでは、既報で示した WC-Cr₃C₂-15%Ni 合金の相図を用い、本合金の機械的性質、耐食性などが (WC+γ) 二相域内および (WC+Cr₃C₂+γ) 三相域内でどのように変化するかを調べることにした。勿論のこと、関係の報文はこれまで見られていない。

II 試料および実験方法

市販の WC, Cr₃C₂, Ni 粉末 (粒度はいずれも 1.5~2.5μm) を原料として用い、既報¹⁾と同様、湿式ボールミル、乾燥、成形を経て 1440°C×1hr の真空焼結→HIP 処理により、Cr₃C₂ 添加量と合金炭素量とを種々変化した WC-(0~8)mass%Cr₃C₂-15mass%Ni 合金を調製した。Fig. 1 に、各試料の組成点を上記の相図中に示した。ここで、A 系列の試料は、(WC+γ) から (WC+Cr₃C₂+γ) 領域に亘って Cr₃C₂ 添加量を変化させた中炭素合金；B, C 系列の試料は炭素量を変化させた、それぞれ 2 および 3%Cr₃C₂ 添加の合金である。ここで γ は Ni 結合相を意味する。

各試料について JIS による抗折力 (σ_m)、硬さ (H_v) 測定；その他、10~30%の HCl, H₂SO₄, H₂O₂ 溶液など

Fig. 1 Composition of alloy specimens illustrated in the phase diagram¹⁾ of WC-Cr₃C₂-15%Ni alloy.

による腐食減量、大気中 1000°C で 10 min 保持後の酸化増量などを測定し、諸量に及ぼす Cr₃C₂ 添加量、合金炭素量の影響を明確にしようとした。

III 実験結果

まず Fig. 2 に、A 系列試料の σ_m, H_v に及ぼす Cr₃C₂ 添加量の影響を示した。図には分かり易くするため、相域の範囲を併示した (以下も同様)。σ_m は Cr₃C₂ 量が約 2%まではほとんど変わらず、それ以上で急減し、H_v は Cr₃C₂ 量と共に上昇の傾向を示す。Fig. 3 は、B およ

* 昭和63年4月8日受理。

** 富士ダイス(株), 〒146 大田区下丸子2-17-10。

*** 千葉工業大学工学部, 〒275 習志野市津田沼2-17-1。

Fig. 2 Effect of Cr_3C_2 contents on transverse-rupture strength (T.R.S.) and hardness of WC- Cr_3C_2 -15%Ni medium carbon alloy. Carbon content of alloy, 5.9~6.3%.

Fig. 3 Effect of carbon contents on T.R.S. and hardness of WC-(2, 3)% Cr_3C_2 -15%Ni alloys.

びC系列の試料について σ_m , H_v を測定した結果である。これによると, B, C 試料のいずれも σ_m は二相域の低炭素側で優れ, 炭素量が増加して三相域に入るとつれてさらに減少する。全体的に2%の方が3% Cr_3C_2 添加試料よりも優れる。なお図示しなかったが, 2%および3% Cr_3C_2 添加試料でそれぞれ炭素量が約5.75および5.78%以下 (θ 相($\text{Ni}_3\text{W}_6\text{C}$)出現) の場合と, 6.18および6.28%以上の場合 (遊離炭素出現) は, σ_m が著しく減少した。 H_v は炭素量または相域の変化によってほとんど変化せず, 高炭素合金となる程僅かに低下の傾向を示した。3% Cr_3C_2 添加試料の方が全体的に高硬度となっている。

腐食減量の結果 (67°C, 10hr) をA系列試料について Fig. 4 に示した。HCl, H_2SO_4 溶液に対しては低 Cr_3C_2 の試料程腐食されにくく, HCl の方が腐食減量が少なくなる。 H_2O_2 溶液に対しては Cr_3C_2 無添加試料は著しく腐食されるが, Cr_3C_2 添加によってこれは二相域内で大幅に抑えられ, 三相域に入ると耐食性がほとんど変わら

Fig. 4 Effect of Cr_3C_2 contents on corrosion resistance in different solutions for WC- Cr_3C_2 -15%Ni medium carbon alloy. Testing temperature and time, 67°C and 10 hr, respectively.

Fig. 5 Effect of carbon contents on corrosion resistance for WC-2% Cr_3C_2 -15%Ni alloy. Testing condition is the same as Fig. 4.

なくなることが注目される。 HNO_3 溶液についても H_2O_2 の場合とほぼ同様の結果が得られた。腐食減量の変化は, 溶液の種類によらず σ_m と異なり, 相域の変化に関係なく, Cr_3C_2 量に対し連続的な変化を示している。Fig. 5 は, B系列の試料 (2% Cr_3C_2 添加) についての結果例である。HCl 溶液に対しては低炭素合金程優れ, H_2SO_4 溶液ではこの逆となる。この傾向は H_2O_2 の場合にも見られるが炭素量による差はそれ程大きくない。C系列の試料についても, 結果の傾向は同様であった。

耐酸化性試験結果は, Fig. 6 の通りとなり, Cr_3C_2 量の増加と共に著しく耐酸化性が改良される。すなわち常識的な結果が得られた。B, C 系列の試料について耐酸

Fig. 6 Oxidation resistance of WC-Cr₃C₂-15%Ni medium carbon alloy as a function of Cr₃C₂ contents. Tested in air at 1000°C for 10 min.

化性に及ぼす炭素量の影響を調べた結果は略すが、炭素量によってそれはほとんど影響されないと見做された。この時、3%Cr₃C₂ 添加試料の方が2%試料よりも全体的に優れたが、これは Fig. 6 から推定できる。

Cr₃C₂ を添加すると、WC が微粒化することが知られている²⁾ が、念のために、Photo. 1 に中炭素合金の組織例を掲げた。Ni を結合相とする超硬合金は、Co を結合相とする合金に比べて、結合相が不均一分布を示すようになり勝ちであるが、この傾向は Photo. 1 にも見られている。

IV 考 察

以下、得られた結果について簡単な考察を加える。ま

ず σ_m の結果は、A 系列の試料では約 2%Cr₃C₂ までは高強度で、それ以上で低下した。これは Fig. 1 の相図から分かるように、約 2%Cr₃C₂ 以上では Cr₃C₂ が晶出し、Cr₃C₂ 量と共に Cr₃C₂ 相が凝集粗大化するためであった。Photo. 2(a~c) は、4%Cr₃C₂ 添加試料 (中炭素) について、破壊の起源の組織例 (a, b) と、Cr₃C₂ の凝集域 (図中の矢印部分、寸法は約 30 μ m) が破壊の起源になっていること (c) を示す。Cr₃C₂ 量が 2%以内の場合、Cr₃C₂ 量が多い合金程 σ_m が上昇したが、これは Cr₃C₂ 量と共に WC が微粒化 (Photo. 1) したことによると思われた。Cr₃C₂ 無添加試料の σ_m が約 320 kgf/mm² とやや低い値を示したのは、この場合 10 μ m 程度の結合相プールの破壊の起源として生じたことによる。結合相プールは強粉砕によって生じにくくなり、結合相が均一分布を示すようになることはよく知られている^{3,4)} ことである。

σ_m に及ぼす炭素量の影響 (2%, 3%Cr₃C₂ 添加試料) については、高炭素合金となって Cr₃C₂ などが、また低炭素合金となって θ 相が生じるようになれば σ_m が低下するのは当然のことであるが、(WC+ γ) 二相合金でも σ_m が変化し、低炭素合金程 σ_m が優れた (Fig. 3)。これは WC-Co 合金などの場合と同様、 γ 相の固溶強化に主な原因があると思う。Fig. 7 は γ 相中の W, Cr 固溶量を 2%Cr₃C₂ 合金について EPMA 分析した結果である。(WC+ γ) 二相域内で、低炭素となる程 Cr 濃度がやや低下し、W 濃度が増加する。ここで Cr 濃度が低炭素合金程減少するのは、W 固溶量が著しく増加したことにより、 γ 相中での Cr の分率が低下したことを意味する

Photo. 1 An example of microstructures of WC-Cr₃C₂-15%Ni medium carbon alloy as a function of Cr₃C₂ contents.

Photo. 2 SEM fractographs (a, b) and X-ray (CrK α) image (c) on fracture source appearing in WC-4%Cr₃C₂-15%Ni medium carbon alloy. The figure shows that the fracture source is a agglomerate of Cr₃C₂, as shown by arrows.

Fig. 7 Effect of carbon contents on the amounts of dissolved W and Cr in binder in WC-2%Cr₃C₂-15%Ni alloy.

(添加した Cr₃C₂ は全部 γ 相中に固溶). いずれにしても低炭素合金の方が (W+Cr) の合計固溶量が増加していることは確かである.

硬さについては, Cr₃C₂ 量の増加と共に H_v が上昇した (Fig. 2) が, これは WC の微粒化と Cr₃C₂ の析出などに基づくと思われた. 三相合金ではこのようにして H_v は優れるが, σ_m が急減することは既述の通りである. したがって, 実用合金における Cr₃C₂ 添加量は最大約 2%程度と考えられた.

次に耐酸化性試験の結果を略し, 耐食性試験の結果を考える. 実用の観点からは今述べたように二相合金が必要であるので, 二相合金を考えることにすると, まず耐酸性は二相合金でも Cr₃C₂ 量が少ない程優れる傾向にあり (Fig. 4); 同一 Cr₃C₂ 量に対しては低炭素合金程耐 HCl 性が優れ, 耐 H₂SO₄ 性はこの逆となった (Fig. 5). ここで前者は, Cr 含有のインコネルでは純 Ni よりも耐酸性が劣る⁵⁾ ので, γ 相中への Cr 固溶量が Cr₃C₂ の添加量が少ない程少なくなるためとしてよい*. 後者については, 耐 HCl 性が低炭素合金程優れたのは, γ 相中の W 固溶量が増加することによると思われたが, 耐 H₂SO₄ 性がこの逆となる理由は分らなかった. この点についてはなお検討の余地がある. 他方, 二相合金においても γ 相中の Cr 固溶量が増加すると, H₂O₂ や HNO₃ に対して著しく優れた耐食性を示すようになって

たが, このような現象は, 一般に知られている⁵⁾. 2% Cr₃C₂ 添加合金で高炭素合金程 H₂O₂ に耐えるようになったのは, 高炭素合金程 γ 相中の W 固溶量が減少するためと思われた. 同様な現象は WC-Co 合金においても知られている⁶⁾. 耐食性の結果については現象論に止めることにしたいが, 二相合金であっても腐食環境の相違によって合金炭素量や Cr₃C₂ 量の制御が必要となることが明らかになったと思う.

V 結 論

WC-(0~8)mass%Cr₃C₂-15mass%Ni 合金を調製し, その機械的性質, 耐食性などが, 主として (WC+γ) 二相域内においてどのように変化するかを調べ, 以下の諸結果を得た.

- (1)抗折力 (σ_m) は二相域内で, Cr₃C₂ の含有量が多くなる程, また低炭素合金とする程優れる. 前者は組織の微粒化に, 後者は γ 相 (結合相) 中の W 固溶量増加に基づくと思われた. 合金炭素量の過不足や過剰の Cr₃C₂ 添加などにより第三相が生じると, σ_m は低下する.
- (2)硬さは, 二相域内で Cr₃C₂ 含有量が多くなる程優れる. また低炭素合金の方が高炭素合金よりも僅かに優れる.
- (3)HCl, H₂SO₄, H₂O₂ 溶液などに対する耐食性は, 二相域内においても Cr₃C₂ 添加量および合金炭素量によって, それぞれしかるべく変化することが分かった.
- (4)耐酸化性は, Cr₃C₂ が析出するようになって, Cr₃C₂ 添加量が多くなる程優れた.
- (5)以上により, 本系合金の機械的性質と耐食性とを用途に応じて十分なものとするには, 二相合金において合金炭素量と Cr₃C₂ 添加量とを正確に制御する必要があることが明らかになった.

文 献

- 1) 土屋, 寺田, 佐々木, 鈴木: 粉体および粉末冶金, **36** (1989), 320.
- 2) 鈴木, 徳本: 粉体および粉末冶金, **31** (1984), 56.
- 3) 鈴木, 林, 寺田: 日本金属学会誌, **41** (1977), 559.
- 4) 土屋, 寺田, 佐々木, 鈴木: 粉体および粉末冶金, **36** (1989), 292.
- 5) 日本金属学会編: 耐蝕合金, (1962), 80.
- 6) 原, 斎藤: 住友電気, 98号 (1968), 65.

* 三相合金の場合は, Cr₃C₂ 量が多い合金程耐酸性が低下したが, これは Cr₃C₂ 相の析出に主因があると思われた. この場合 γ 相中の固溶量は 2%以上の Cr₃C₂ 添加によって殆んど変わらなかった.