鉄複硼化物系硬質焼結合金の開発

近藤 嘉一^{*} 渡辺 忠雄[△] 大平成一[△]
高木 研一[△] 井手 恒幸[△]

1. 開発の背景

高硬度物質として知られている金属硼化物は優れた物理化学的特性を有しており、古くから多くの研究がなされているが、耐摩耗材料として実用化されたものは少ない。特に、資源的にも安定した鉄系硼化物の実用化の例は極めて少ない。近年産業機械の高度化にともない耐摩耗性材料にたいする要求は多様化し、かつ苛酷となり、これに対応する新材料の出現が強く望まれている。

東洋鋼鈹(株)ではこの硼化物の持つ優れた特性に着目し、粉末冶金法によって、鉄をベースにした複硼化物系のサーメットの開発を進め、全く新しいタイプの硬質合金の実用化に成功した⁽¹⁾⁽²⁾。この硬質焼結合金は鉄を含む微細な複硼化物を硬質相とし、鉄基合金を結合相とした二相合金であり、高硬度で、優れた耐摩耗、耐食性、高温耐酸化性などの他種々の特徴をもち、かつ構造部品として十分な強度をあわせ持った耐摩耗材料である。そしてその特徴を生かして広範囲な産業分野で実用化され、その評価が高まっている。なお、本硬質合金はKHと略称されているので、以後この名称を使う。

2. 硬質合金 KH の諸特性

(1) 組織：図1にKHの顕微鏡組織を示す。この組織写真で濃く着色された数 μm の丸みを帯びた微粒子が Mo_2FeB_2 型の複硼化物⁽³⁾から成る硬質相であり、これを取り囲むように基地を形成しているのがFe-Cr-Ni

図1 KHの顕微鏡組織写真。(×500×3/5)

* 東洋鋼鈹株式会社技術研究所

1) 取締役所長 2) 副所長 3) 副研究員

Development of an Iron Containing Multiple Boride Base Hard Alloy; Y.Kondo, T.Watanabe, S.Ohira, K.Takagi, T.Ide (Technical Research Lab., TOYO KOHAN Co., Ltd.)

1987年1月31日受理

を主成分とする結合相である。硬質相の硬度はHvで1800程度あり、写真からも分かるように微細で均一に分散し、耐摩耗性に寄与し、他方、結合相はステンレス鋼に類似した組成を持ち、高い強度と優れた耐食性、高温耐酸化性を有している。

(2) 一般的特性：表1にKHの代表的な材種とその特性を示す。現在V, C, HおよびMの4シリーズが実用化されており、硬度レベルはHRAで80~92の範囲にあり、WC系超硬合金に匹敵する。耐食性はいずれも良好であるが特にそれが必要とされる用途には結合相組織を変えたCシリーズが、また、特殊な耐食性が要求されたり、高温での使用に対してはHシリーズが適用される。更にKHはその合金組成を変えることによって結合相組織をフェライト、マルテンサイトそしてオーステナイトへと変化させることができるので非磁性(Mシリーズ)にすることもできる。比重は8~8.4と鉄のそれに近く、WC系超硬合金と比較して5/9程度と軽量で

表1 KHの種類と特性。

材質	特性	密度 (g/cm^3)	硬度 (HRA)	抗折力 (kg/mm^2)	適用
一般耐摩材	V 10	8.3	91-92	130-160	スベサ 治工具 ロータリーナイフ Zn用工具 樹脂成形機部品 製罐部品
	V 20	8.3	90-91	160-190	
	V 30	8.2	88-90	210-240	
	V 40	8.2	86-88	220-250	
	V 50	8.3	84-86	230-260	
	V 60	8.3	82-84	240-270	
	V 70	8.3	80-82	250-270	
耐食耐摩材	C 20	8.3	89-91	130-160	スラリー粉体処理部品 化学工業機器部品 非鉄用熱間加工工具 製罐部品
	C 30	8.3	88-90	150-180	
	C 40	8.3	86-88	180-220	
	C 50	8.3	85-87	220-250	
	C 60	8.3	84-86	230-250	
	C 70	8.3	82-84	230-260	
	C 80	8.3	80-82	230-270	
耐熱耐摩材	H 20	7.8	89-91	110-140	炉内部品 化学工業機器部品 ポンプ部品
	H 30	8.2	86-88	150-180	
	H 40	8.1	83-85	160-190	
	H 50	8.1	82-83	170-200	
	H 60	8.1	81-82	170-210	
	H 70	8.0	80-81	170-210	
磁性耐摩材	M 50	8.1	85-86	210-260	磁性工具

図2 大越式摩耗試験結果。

表2 耐食性試験結果(各溶液中浸漬, 腐食減量による評価)。

溶 液	浸漬条件	硬質合金 KH								超硬合金 ステンレス	
		V30	V50	C30	C40	C50	C60	H50	H60	D 1 (JIS H3501)	SUS 440C
10% HCl	20°C×10hr	○	△	○	○	○	○	○	○	○	×
10% HNO ₃	20°C×10hr	△	△	△	△	△	△	○	○	×	○
Conc. H ₂ SO ₄	20°C×20hr	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
Conc. H ₃ PO ₄	20°C×20hr	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
15% NaOH	20°C×20hr	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
15% KOH	20°C×20hr	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
10% CH ₃ COOH	20°C×20hr	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
コーラ	20°C×20hr	△	○	○	○	○	○	○	○	△	○
トマトジュースモデル液	80°C×20hr	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
海 水	20°C×20hr	△	○	○	○	○	○	○	○	△	○
水 通 水	20°C×20hr	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○
5% NaCl 塩水噴霧	35°C×20hr	△	△	○	○	○	○	○	○	×	×
PH4 dil. HCl	80°C×20hr	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
PH4 dil. CH ₃ COOH	80°C×20hr	△	○	○	○	○	○	○	○	○	○

評価レベル ○:極めて耐食性良好 △:耐食性良 △:耐食性あり 目的により使用可 ×:耐食性弱

あるので, 高速で動き, 大きな慣性を生じるような部品にも有利に適用できる。

(3) 耐摩耗性: 図2に大越式摩耗試験結果を示す。ステンレス鋼やステライトに比べてはるかに優れた特性を示し, 同一硬度レベルで超硬合金と同等の耐摩耗性を有している。

(4) 耐食性: 表2にKHの各種溶液中での浸漬試験結果を示す。KHは全般的にステンレス鋼と同等もしくはそれ以上の耐食性を有することが分る。KHは溶液中での耐食性ばかりでなく溶融樹脂に対する耐食性にも優れている。

(5) 製造方法: KHの製造方法の概略を示すと, まずガストマイズなどで作られたFe-B-Cr系の母合金粉末にMo, Cr, Ni, W, Fe等の金属粉末を配合し, 湿式で粉碎混合した後, 乾燥・造粒した微粉末を圧縮成形し, これを真空中で焼結するものである。焼結過程ではまず酸化物の還元が進行し, ひき続き共晶液相の出現による液相焼結が行われ, 酸化物や空洞のないほぼ100%真密度の焼結体が得られる⁽⁴⁾。

3. 硬質合金 KH の特徴

(1) 相手材の摩耗: KHが優れた耐摩耗性を有することは既に述べたが, 特に耐すべり摩耗特性において興味深い性質をもっている。図3に大越式摩耗試験によるSUS440Cを相手材にした時の自身の摩耗と相手材の摩耗量をWC系超硬合金と比較した結果を示す。超硬合金は自身の摩耗は少ないが相手材であるSUS440Cの摩耗が著しく多い。これと比較してKHは自身の摩耗が少なければならず相手材の摩耗も少ない, 即ち, KHは超硬合金と比べて相手材攻撃性が極めて小さく, 耐摩耗部品として鋼材と組合わせた場合有利であるといえる。また, 一般に耐摩耗部材として共金の使用は相互の摩耗を増大し, 不利であるといわれているがKHは図4に示すように共金で使用情况の場合その総摩耗量は鋼材を相手にした場合より著しく減少している。これは硼化物の自己潤滑作用によるものと考えられている。

(2) 粉粒土砂に対する摩耗: KHは粉粒土砂などによるアブレーションな摩耗にも強い。一例としてフライアッシュ(SiO₂+Al₂O₃, ~17μm)を45°の吹付け角で各材料に吹付けた時の摩耗量を図5に示す。KH3材種の摩

耗量はいずれも他の材料に比べて著しく小さい。

(3) 高温特性: 図6にKHの高温耐酸化性試験結果を示す。超硬合金と比較するとはるかに優れた耐酸化性を示し, KHのHシリーズ(オーステナイト系)ではSUS304よりも優れていることがわかる。さらに, 高温での硬度の低下も同一硬度の超硬合金よりも小さく, 高

図3 大越式摩耗試験による相手材の摩耗。

図4 大越式摩耗試験による共金の摩耗。

図5 フライアッシュによる各種材料の摩耗量比較。

図6 硬質合金の高温耐酸化性(空气中1時間保持による酸化試験)。

図7 純銅を相手材とした大越式摩耗試験結果。

表3 溶融 Zn-Al 中における耐食性試験ならびに Zn との濡れ性試験結果。

	外観々察 (目視)	寸法変化	腐食減量 (mg cm ⁻² 97hr)	合金層の厚み (μ)	Zn との濡れ性 550°C×20min (N ₂ 中)
V-30	○	○	0.0	15~25	無 し
V-40	○	○	0.0		"
V-50	△	○	5.0	25~40	"
V-60	△	○	4.9	14~20	"
C-40	○ 部分孔食有り	○	2.5	16~20	
H-60	○ 部分孔食有り	○	1.5	25~30	
S40C	× 原形なし	×		>200	
SUS304	× 原形なし	×	19.3	>130	

(注) ○: 外観上変化なし △: 部分的に腐食あり
 ×: 全面的に腐食性大で形までの変化大
 Zn 浴: Zn-0.2%Al, 460°C

温での抗折力も 800°C 程度までは常温の値からの低下が少なく、高温下での用途にも適している。

(4) 非鉄金属との耐摩耗、耐浸食性: 図7に銅を相手材にした大越式摩耗試験の結果を示す。WC系超硬合金と比較してKHの摩耗量は少なく、銅との反応性の小さいことが分かる。また、溶融 Zn-Al(0.2%Al)浴中で

の浸漬試験の結果を表3に示したが、SUS304と比較しても極めて優れた耐浸食性を示す。

(5) 接合性: 耐摩耗材料を部材として実用に供する場合、鋼材などの他の構造材料との接合性が重要となる。KHはその熱膨張係数が $9\sim 11\times 10^{-6} 1/^{\circ}\text{C}$ と鋼材のそれに比較的近く、各種ろう付けは勿論のこと拡散接合やKHの圧粉体を母材に乗せて焼結と同時に接合する焼結接合が容易である。また、KHをシート状に成形しておいて、これを母材の上に乘せて一体にして焼結するシート接合も可能である。拡散および焼結接合の接合強度はせん断で 40 kg/mm^2 以上であり⁽⁵⁾、ろう付け強度の 25 kg/mm^2 より高い。特に、ろう付けでは不安の残る高温での用途にも適用できる。

4. 硬質合金 KH の実用と今後の課題

KHはその優れた耐摩・耐食性を生かして、例えば、エンブラやセラミックスの射出成形機の部品、ジュースなどの飲料缶巻締めロール等に広く使用されている。また、銅の熱間押出ダイスや溶融亜鉛浴中の軸受、そして粉粒体機器の耐摩耗部材など幅広い産業分野での適用が進められている。実用機械における耐摩部品の寿命は多くの要因に左右され、その要求度は益々高くなっていることから、今後夫々の使用条件に適合した構造、品質設計の技術を一層向上させてゆかねばならない。

特 許

- (1) 特許登録番号 995031
- (2) 特許登録番号 1066662
- (3) 特許登録番号 1075373
- (4) 特許登録番号 1176594
- (5) 特許登録番号 1180803
- (6) 特許登録番号 1329953 他

文 献

- (1) K.Takagi, S.Ohira, T.Ide, T.Watanabe and Y.Kondo: "New P/M Iron Containing Multiple Boride Base Hard Alloy." "Modern Developments in P/M, Ed. by E. N.Aqua & C.I.Whitman. MPIF, Vol.16(1985), p.153.
- (2) 近藤嘉一, 渡辺忠雄, 井手恒幸, 高木研一: "鉄複ほう化物系硬質焼結合金" 日本接着協会誌, 21(1985), 18.
- (3) K.Takagi, M.Komai, T.Ide, T.Watanabe and Y.Kondo: "Characterization of the Mo₂FeB₂ Type Hard Phase in the Iron Containing Multiple Boride Base Hard Alloy" Proc. of the 1986 Int. P/M Conf. & Exhibition, Dusseldorf, FRG, (1986), p.1077.
- (4) T.Ide, M.Fukumori, K.Takagi, T.Watanabe and Y.Kondo: "Sintering Behaviour of the Iron Containing Multiple Boride Base Hard Alloy", Proc. of the 1986 Int. P/M Conf. & Exhibition, Dusseldorf, FRG, (1986), p.1073.
- (5) T.Kawamura, N.Sakamoto, K.Takagi, M.Fukumori, T.Watanabe and Y.Kondo: "Junctionability of the Iron Containing Multiple Boride Base Hard Alloy", Trans. ISIJ, 25(1985), B-376, 他.