クロム拡散による耐食性超硬合金

伊 藤 普*・三 橋 靖 郎*

Corrosion-resistant Cemented Carbides Treated with Chromium Diffusion Process

Hiroshi ITO and Yasuo MIHASHI

The cemented carbides of tungsten-carbide base were treated with chromium diffusion process for the purpose of improving their oxidation resistance and corrosion resistance. The results obtained were as follows: (1) As for a solid diffusion process for cemented carbides of tungsten-carbide base, chromium powder method was more suitable as compared with chromium chloride method. (2) As for WC-Co alloys, chromium was mainly diffused in the cobalt binder phase. (3) The mechanical properties of cemented carbides of tungsten-carbide base were slightly deteriorated by chromium diffusion process. (4) The oxidation resistance of WC-Co alloys at high temperatures was markedly improved by chromium diffusion process. (5) The corrosion resistances of these carbides in the air of 90% relative humidity and in 10% HNO_3 or 10% H_2SO_4 were improved by chromium diffusion process.

1. 緒 言

よく知られているように、WC 基超硬合金は高カタサ、耐摩耗性、強度の点ですぐれているために、切削工具を始めとして、変形工具すなわち金型など、また耐摩工具、鋌山工具などに広く利用されており、化学用の弁、ノズルなどにも利用されている。これら超硬合金の欠点として高温耐酸化性がよくないこと、硝酸、硫酸などに対する耐食性に劣る点がある。

これらの点の改善として TiC 系サーメット、WC のみにして Co のような結合相を用いないバインダレス超硬合金などの利用が考えられている。WC-Co 系超硬合金の改良としては、 Cr_3C_2 を添加すること、結合相である Co 相のかわりに Ni-Cr 相を用いることが考えられており、耐食性の向上がみられている¹⁾。

しかし実用上クロム粉末のこまかいものを得ることが困難なこと、またクロム粉末が酸素などの不純物を含みやすいことなどから、Cr-Ni 相を用いた WC 基超硬合金の良好な焼結体を得ることは困難である。ここでは従来鉄鋼あるいはインコネル系などの耐熱材料に利用されるクロマイジング法の適用を WC 基超硬合金について行なった。

鋼板の拡散クロマイジングはソ連のゲ・エヌ・ドゥビニ

ンらによって研究されており、クロマイジングによって高温耐酸化性の向上、熱疲労特性の向上などが報告されている²⁾。またニッケル基合金に対するクロム拡散の利用は原田らによって詳細に検討されている³⁾。ここでは WC 基超硬合金に対するクロム拡散の影響を報告する。

2. 実験方法

試料は WC-Co 合金 (K-20) および WC-Ni 合金を用いた。Co, Ni などの結合相量はいずれも 6.5% である。K-20 は市販品を用い、WC-Ni 合金は WC 粉末カーボニルニッケル粉末をボールミルで 3 日間湿式混合 (アセトン) を行ない、潤滑剤としてパラフィン 2% 混合後、 $30 \times 10 \text{ mm}$ 断面積の金型を用い、 1 t/cm^2 の圧力で成形後焼結を行なった。焼結条件は K-20 と同様で真空中 1370°C 、1.5 h である。焼結された WC 基超硬合金は平面研削盤で $24 \times 8 \times 4 \text{ mm}$ の寸法とし、表面アラサ 3 s の試験片とした。

超硬合金へのクロム拡散処理は 2 通りの方法により行なった。一つは -100 mesh のクロム金属粉 74.5% と Al_2O_3 粉末 25%、塩化アンモン 0.5% を十分混合した混合粉末を黒鉛ルツポに入れ、この混合粉末中に試験片を埋没させ真空中 10^{-2} Torr で $1000 \sim 1300^\circ \text{C}$ 、1~5 h のクロム拡散処理を行なった。

他の方法は塩化クロム粉末中に試料を埋没し、 H_2 ガス中で、温度 $1000 \sim 1300^\circ \text{C}$ 、時間 1~5 h のクロム拡散処

* 日本タングステン(株) (福岡県福岡市南区大字塩原字山王460) Nippon Tungsten Co., Ltd.

図1 クロム拡散 WC-Co 合金の X 線回折図形 (CuKα)
クロム粉末法, 1200°C 1h 処理

理を行なった。

上記の2方法でクロム拡散処理を行なった試料について、カタサ測定、抗折力測定、顕微鏡観察、Cr析出増量の測定、X ray 回折、酸化試験、EPMA による拡散の調査、耐食試験などを行なった。

3. 実験結果および考察

3-1 拡散層のカタサ測定

K-20表面をクロム粉末法でクロム拡散させた層の Hv カタサ (200gr 荷重) は約1400で、拡散前の試料のカタサ 1700に比べて若干のカタサの低下がみられるが、これは 1200°C, 1h の拡散条件の例であるが、他の条件の場合も同様な傾向を示す。これは後述する X ray 回折図形にみられる結合相の変化によるものと思われる。

3-2 抗折力測定

表1に拡散前の試料およびクロム粉末法によりクロム拡散処理を行なった試料の抗折力の測定値を示す。これによると WC-Co 合金ではクロム拡散により 30kg/mm² 程度の抗折力の低下がみられる。これは脱炭による影響と思われる。

WC-Ni 合金ではクロム拡散前後における抗折力の変化は少ない。これは WC-Ni 合金のカタサがもともと低いことによる。

3-3 X 線回折

拡散層表面の X 線回折図形の中 WC-Co 合金にクロム粉末法を適用した例を図1に示す。

X 線管球は銅を用いた。WC-Co 合金にクロム粉末法により Cr を拡散させたものは、表面層に Cr-Co の β 型

表1 クロム拡散処理前後における抗折力

試料		抗折力, kg/mm ²
WC-Co	拡散前	163, 165, 187 平均 172
	〳 後	136, 142, 140 〳 139
WC-Ni	拡散前	119, 102, 115 平均 112
	〳 後	117, 97, 116 〳 110

図2 拡散時間と析出増量の関係
クロム粉末法, 1200°C

固溶相および Co₇W₆ の相が現われており、WC-Ni 合金に同様にして Cr を拡散させたものは、β-Cr-Ni の固溶相および Ni₇W₆ の相が現われている。したがって Cr が結合相中に拡散して固溶体をつくると同時に、WC 相は脱炭されて W と Co または Ni が結合した状態となっている。

つぎに塩化クロム法によりクロム拡散させたものは、η 相および Cr と結合相の固溶相となっている。すなわち WC-Co 合金では η-Co₃W₃C と Cr-Co の β 型固溶相、WC-Ni 合金では η-Ni₃W₃C と Cr-Ni の β 型固溶相が現われている。X 線強度的にも η 相はかなり強く出ており、脱炭が進行していることを示している。

η 相は WC 基超硬合金をゼイ化させ、また耐食性にも劣るので、本研究においてクロム拡散 WC 基超硬合金のカタサ、抗折力その他諸性質の測定にはクロム粉末法によるものを用いた。

3-4 析出増量の測定

クロム拡散前後における重量変化により単位面積当たりの重量増加を測定した。図2はクロム粉末法によるもので、1200°C における拡散時間と析出増量との関係を示す。3 h 以上では析出増量は飽和値に近づいている。これは拡散に関する Fick の第2法則

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \dots \dots \dots (1)$$

より、クロム拡散濃度の時間的推移が抛物線則にしたがっている⁴⁾ ことから解釈できるが、WC 中の C の脱炭についても考慮する必要がある⁵⁾。

図3は拡散温度と析出増量の関係を示す。1200°C 以上で急激に増加している。Cr の析出増量は WC 基超硬合金中に拡散した Cr 量とともに表面に析出している Cr 量も含むと考えられるが、この析出増量の急激な増加は拡散の式

$$D = D_0 \exp(-Q/KT) \dots \dots \dots (2)$$

Q : 活性化エネルギー
T : 温度 (°K)
K : Boltzmann constant
D₀ : 拡散係数

図3 拡散温度と析出増量の関係
クロム粉末法, 1h

により推察される。

CrがNiに拡散する場合は, $Q=65.1\text{ kcal/mol}$, $D_0=1.10\text{ cm}^2/\text{s}$ であり,

$$D_{1000}=1.20 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{1100}=1.81 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{1200}=3.62 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{1300}=8.88 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$x^2=4DT \quad x: \text{拡散距離}, T: \text{時間}$$

よりCrの拡散距離を概算すると, $x_{1000}=4.1\mu$, $x_{1100}=16\mu$, $x_{1200}=72\mu$, $x_{1300}=350\mu$ となり, Crの拡散量と析出重量が比例すると考えると, 以上の計算結果は図3に示される実験結果とだいたい同様な傾向を示している。

3-5 EPMAによる調査

写真1にWC-Co合金にCrを拡散させたものの断面組織の顕微鏡写真を示す。腐食剤は赤血塩+NaOHである。

クロム拡散層が深くなるにつれて黒く腐食された部分が多くなるようである。この部分のEPMAによる調査結果が写真2である。WはWCとして存在すると同時にCo相中にも固溶しているので, 全般的に分布している。

写真2の(c), (d)の比較からのCoの分布とCrの分布が対応していることから, CrがCo相中によく拡散していることがわかる。すなわちWC-Co合金においてCoのかわりに耐食性のあるCo-Cr合金を用いた効果を示す。WC-Ni合金へのクロム拡散においても同様なことが考えられる。

3-6 酸化試験

(1) 熱テンピンによる測定

島津TB2型熱テンピンにより, 大気中温度上昇に伴う酸化増量をWC-Co合金について, クロム拡散処理を行なったものと未処理のものについて比較した結果が図4に示される。試料はWC-Co合

図4 WC-Co合金の大気中加熱における温度と酸化増量の関係

金(K-20)についてクロム粉末法で1200°Cで2h拡散処理したものと未処理のものである。試料寸法は約 $4.4 \times 3.5 \times 2.6\text{ mm}$ のものであり, その重量は5g/ヶである。表面はダイヤモンド研削で $H_{\text{max}}10\mu$ である。酸化条件は昇温速度 $50^\circ\text{C}/10\text{min}$, 最高温度 1000°C まで測定した。昇温は自動温度調整により行ない, 図4に示される値は2試料の平均値である。この結果からクロム拡散により超硬合金の耐高温酸化性が著しく向上していることがわかる。

(2) 高温酸化放置試験

(1)と同様条件の試験片を大気中で 800°C , 30min加熱, 冷却時間約30minを経てその酸化増量を測定した。

結果は未処理のものの酸化増量 $3.57 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2$ に対し, クロム拡散処理したものは $0.17 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2$ であった。したがって(1)における実験結果と同様クロム拡散処理により酸化増量が, 未処理のものに比べて $1/20$ 以下と著しく減少している。この原因として結合相であるCoの耐酸化性の向上, 試料表面におけるWCの酸化防止など考えられるが, メッキ状に付着しているCr層も存在

写真1 WC-Co合金にCrを拡散させたものの顕微鏡組織
(a) 1100°C , 2h (b) 1200°C , 3h

するのでこの点の考慮も必要である。

3-7 耐食試験

(1) 高温中における耐食試験
ライフテスター（フロイント社製）により、70°C、90%の湿度中で各試料を放置し、48 h 後の表面状態の比較試験をクロム拡散処理、未処理のものについて比較した。

WC-Co 合金についてのものであり、その結果を写真3(a), (b), (c)に示す。顕微鏡写真による観察であるが、未処理のものは黒ずんでおり、光沢はまったく失なわれている。クロム拡散処理を行なったものは、まったくクモリがなく変色をしていない。

(2) 耐薬品性

10%硝酸、10%硫酸に対する耐食試験におけるクロム拡散の効果进行调查した。温度20°Cにおいて各溶液に試料を浸せし、その腐食減量を測定した。結果を表2に示す。

耐硝酸、耐硫酸いずれの場合にもクロム拡散処理により数倍の耐食性の向上を示す。その効

写真2 EPMAによるクロム拡散WC-Co合金のW, Co, Cr濃度分布
(a) 走査像, (b) Wの濃度分布, (c) Coの濃度分布, (d) Crの濃度分布

写真3 腐食試験前後における表面状態
(a) 試験前, (b) 試験後（未処理）, (c) 試験後（クロム拡散処理を行なったもの）

表2 耐食試験結果

試料 腐食液	腐食減量, mg/dm ² ・day, 20°C		
	WC-Co (K-20)	クロム拡散処理 をした WC-Co	クロム拡散処理 をした WC-Ni
10% HNO ₃	308	7.5	7.6
10% H ₂ SO ₄	40.5	7.5	6.1

果は文献¹⁾の場合と同様であり、結合相である Co, Ni への Cr の固溶が有効であると考えられる。

4. 結 論

WC 基超硬合金のクロム拡散層はクロム粉末法によるもののほうが良好であり、Cr は主として結合相である Co に固溶しており、また脱炭反応もおこり、W と結合相との金属間化合物も形成されている。実用上の点から主として WC-Co 合金 (K-20) について検討を進めたが、ステンレス鋼と同様とくに耐硝酸性においてクロム拡散処理の効果が顕著である。この方法に関して今回概略的な検討を加えたわけであるが、処理方法、材質の検討など今後さらに十分な研究が必要であると思われる。今までの実験で得られた結果をまとめると以下のようなものである。

(1) WC 基超硬合金に対する固体拡散法としてはクロ

ム粉末法のほうが塩化クロム法に比べて適している。

(2) WC-Co 合金に関して Cr は主として Co 結合相中に拡散している。

(3) クロム拡散により WC 基超硬合金の機械的性質は若干低下する。

(4) 高温における耐酸化性はクロム拡散により著しく向上する。

(5) 高湿度大気中における耐食性、硝酸、硫酸に耐する耐食性もクロム拡散により改善される。

終わりに EPMA 測定に関し、ご助言、ご協力いただきました九州工業大学玉城進教授ならびに実験に協力いただきました石橋百合氏に感謝いたします。

(1973—3—2 受理)

(昭和47年11月、本協会第46回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) P. Schwarzkopf and R. Kieffer, Cemented Carbides, P.180 (1960, The Macmillan Company)
- 2) ゲ・エヌ・ドウビン他, 金相学と熱処理, 37, 19 (1972, 日通通信社)
- 3) 原田良夫他, 本誌, 22, 12 (1971) など
- 4) 幸田成康, 金属物理学序論, P.89 (1967, コロナ社)
- 5) 川口寅之助, 新しい金属加工, P.70 (1966, 日刊工業新聞社)

銅の腐食に対するベンゾトリアゾールの抑制効果

土肥 信康*・加藤 敏春*・正木 征史**

Inhibition Effects of Benzotriazole for Corrosion of Copper

Nobuyasu DOHI, Toshiharu KATO and Seishi MASAKI

Inhibition effects and mechanism of benzotriazole (B. T. A.) on corrosion of Cu in NaCl, NaClO₄, and HClO₄ solutions were studied by potentiostatic polarization curves, electrical double layer (e. d. l.), and capacity-electrode potential curves; and by the relation between inhibition efficiency (P) determined by immersion test and degree of surface coverage (Q) obtained from e. d. l. capacity in Cu-NaCl-B. T. A. system. Each of the values of P and Q were measured as functions of B. T. A. concentration (m). The results obtained were as follows: (1) The inhibition effect of B. T. A. in Cu-NaCl system depended on its concentration and electrode potential. In anodic potential region, it was found that B. T. A. had little effects in low concentration, but a good inhibition effect was obtained in high concentration, because B. T. A. -Cu complex was formed and adsorbed on the surface. Whereas, in cathodic potential region, inhibition effects were found in both of low and high concentrations, owing to chemisorption of B. T. A. on the surface with a lone electron-pair of N-atom. (2) However, in Cu-NaClO₄ system, it was

* 兵庫県立工業試験場 (兵庫県神戸市須磨区行平町) Industrial Research Institute Hyogo Prefecture.

** ㈱大和化成研究所 (兵庫県神戸市兵庫区塚本通) Daiwa Kasei Kenkyusho.