超硬合金材料の耐食性向上技術の開発

赤澤 力*1 小林わかな*2 阿部 忠** 松本五一**

The development of corrosion-resistant improvement technology of cemented carbide meterial

AKAZAWA Tsutomu*1, KOBAYASHI Wakana*2, ABE Tadashi**, MATSUMOTO Goichi**

抄録

WC-Co 系超硬合金を一定の条件で加熱徐冷することで、耐久性に関与している 微量元素の分布状態を傾斜化することができ、耐食性の向上が図れた。

キーワード:超硬合金製金型,LA/ICP-MS,耐食性向上,微量元素

1.はじめに

超硬合金の中で、金型材料として汎用的に使用されるものは、タングステンカーバイド - コバルト系 (W C -Co)である。この合金は耐摩耗性に優れているが、水溶性潤滑剤の使用、金型充填物から発生する酸性ガスの影響等による腐食が起こり、耐食性の向上が望まれている。

これまでの研究で、超硬合金の酸性溶液による 腐食は、コバルト相の溶出が起点となり、WC相 が脱落することで進行し、また、超硬合金中の微 量元素である鉄及びニッケルの含有量が増加する ほど、コバルト相の溶出量が大きくなることが分 かった1)。

本研究では、コバルト相の溶出に及ぼす微量元素の影響を抑制することで超硬合金の耐食性を向上させるため、次の実験を行った。

まず、微量元素の分布状態、WC粒子の分散状態に影響する超硬合金の加熱及び徐冷処理条件を見い出した。

*1 技術支援室

(現 埼玉県中小企業振興公社)

- *2 技術支援室
- ** ホッカイエムアイシー株式会社

続いて、腐食条件での微量元素の溶出試験を行い、加熱処理によって耐食性が向上したかを確認した。

2.実験

2.1 試料

材 質:WC-Co系

大きさ:直径15mm 高さ20mm

焼 結:1400 2h

表 1 実験試料

成分	含有量(%)
Fe	0.0096
Ni	0.054
Co	11.87

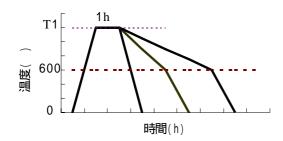
2.2 装置

微量元素の分析にはレーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析装置(LA/ICP-MS) < レーザー部: LSX-100(CEATAC Technologies 社製)、ICP-MS 部: HP-4500 (横河アナリティカルシステムズ製) > を使用した。

- 2.3 実験方法
- 2.3.1 加熱及び徐冷処理

図1のように加熱温度、徐冷速度の条件を変え

て熱処理を行った。



昇温:400 / h

T1:800~1400 (1h 保持)

冷却: 自然放冷

5 0 / h(6 0 0 まで) 2 5 / h(6 0 0 まで)

図1 加熱冷却プログラム

2.3.2 微量元素の分析

熱処理後の超硬合金試料を顕微鏡試料用樹脂に埋め込み、ダイヤモンド研磨により鏡面(1μm)に仕上げた。この試料を LA/ICP-MS にセットし、レーザー強度(可変範囲:1~20)及びレーザー径(可変範囲:1~7)を変化させてレーザーを照射した。発生した試料微粒子を ICP-MS に導入し、目的元素のイオン強度を測定した²。

2.3.3 腐食試験

熱処理後の超硬合金試料を100mlビーカーに入れ、塩酸15ml、硝酸5ml及び水30mlを加えた。このビーカーを70 に保持した水浴中に3日間浸した後、試料を取り出して洗浄、乾燥し、試験前後の重量を測定して減量割合を求めた。

3. 結果及び考察

3.1 微量元素の分析

LA/ICP-MS により実験に用いた超硬合金中のコバルト及び微量元素(鉄及びニッケル)を分析した。図2及び図3は鉄及びニッケルのコバルト相に対する相対濃度を示したものである。

鉄の分布状態は図2に示すように加熱温度が10 00 まででは大きな傾向は見られなかったが、11 00 以上に加熱後徐冷することで、コバルト相中の鉄相対濃度が中心に向かうに従って大きくなる傾向があり、濃度の傾斜化ができた。

一方、ニッケルの分布状態は図3に示すとおり 相対濃度は傾斜化しなかった。

鉄、ニッケルはコバルト相中に存在することが EPMAで確認されているが、同じ挙動を示さな い点はさらに検討が必要である。

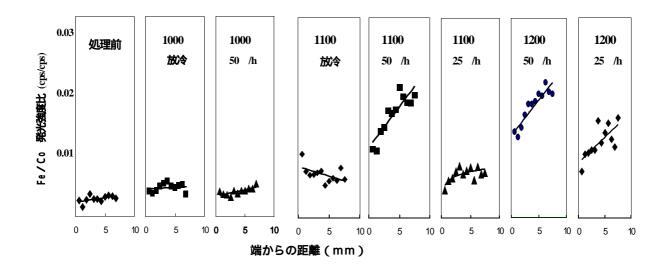


図2 Feの分布状態(Co比)

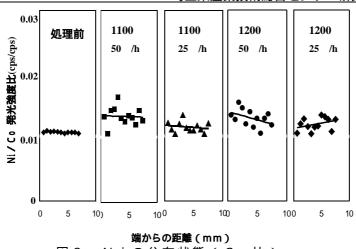


図 3 Niの分布状態(Co比)

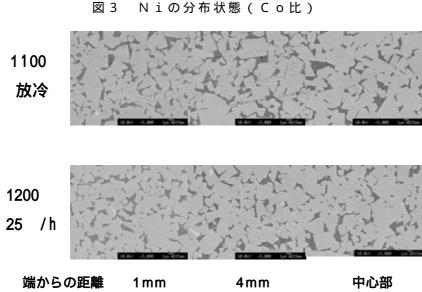


図 4 WC粒子の分散状態(SEM:二次電子像)

3.3 WC粒子の分散状態の観察

超硬合金の腐食を抑えるためには、コバルト相 中にWC粒子を均一に分散させ、コバルト相を細 かく分布させることが必要である30。

WC粒子の分散状態を図4に示したが、1200 で加熱した後に徐冷することでコバルト相の偏り が小さくなることが分かった。

3.4 腐食試験

処理前の減量割合が6.2%であったのに対して、 1100 以上で加熱後徐冷したものは0.9~1.4%の 範囲となり、耐食性が向上したことが確認できた。 4.まとめ

以上の結果から、次のことが明らかとなった。 (1)超硬合金を1100 以上に加熱した後、徐冷 することでコバルト相中の鉄濃度を表面から中心 に向かって減少させることができた。

(2)同条件での加熱徐冷により、WC粒子をコ バルト相中に平均的に分散させることができた。

これらのことにより、耐食性を向上させること が確認できた。

参考文献

- 1)赤澤力,小林わかな,阿部忠,松本五一:金 属系高機能材料の創製に関する研究 - 超硬合金金 型の性能向上 - , 埼玉県産業技術総合センター研 究報告,1,(2003)188
- 2)望月 正,坂下明子,辻 猛志,岩田英夫, 石橋耀一,郡司直樹:超音波Q-スイッチ連続発 振型Nd:YAGレーザーを用いた鉄鋼のレーザーアブ レーションとその誘導結合プラズマ質量分析への 応用,鉄と鋼,77,11(1991)1851
- 3)鈴木 壽:超硬合金と焼結硬質材料,丸善, 1986