

WC-Co系超硬合金中微量元素の熱処理による析出制御に関する研究

小林 茂* 小林わかな* 城谷瑠美子* 阿部 忠** 松本五一**

Study on Separation Control by Heat-Treatment of a Trace Element out of WC-Co System Hard Metal

KOBAYASHI Shigeru*, KOBAYASHI Wakana*, SHIROTANI Rumiko*,
ABE Tadashi**, MATSUMOTO Goichi**

抄録

WC-Co系超硬合金のコバルト含有率の違いによる熱処理条件及び耐食性について検討するため、腐食試験、蛍光X線分析装置による簡易分析を行った。その結果、コバルト含有量8%の超硬合金を1200℃で熱処理することにより耐食性が向上するとともに、鉄、ニッケルの微量元素が均一に拡散することがわかった。

キーワード：超硬合金，WC-Co，微量元素，熱処理，耐食性

1 はじめに

超硬合金は高硬度・高靱性を持ち、切削工具、金型などに用いられ、各種工業製品の製造に直接及び間接に必要なものとなっている¹⁾。特に金型材料に使用した場合、長期間の使用に対する耐久性が求められる。

近年、環境に配慮した水溶性潤滑剤への転換や金型成形材料から発生する腐食性ガスなどによる腐食や金型部品製造時にワイヤカット放電加工により超硬合金を切断・加工する際発生する腐食のため、超硬合金の耐食性向上が重要な課題となっている。

これまでに超硬合金の性能向上や耐食性向上に関して検討を行ったところ、超硬合金中の鉄及びニッケルの含有量が増加するほどコバルトの溶出量が大きくなり腐食に影響を及ぼすのではないかと報告されている^{2), 3)}。

本研究では金型材料として多く使用されている超硬合金であるタングステンカーバイド-コバルト(WC-Co)系合金のコバルト含有率の違いによる熱処理条件及び耐食性等について検討した。

2 実験方法

2.1 試料

実験に供した試料は、超硬合金のタングステンカーバイド-コバルト系(WC-Co)合金(WC-15)を用い、コバルト含有率が8%及び12%の2種類の試料について検討を行った。試料の形状、寸法及び成分値は図1及び表1のとおりである。



図1 試料形状

* 技術支援室

** ホッカイエムアイシー(株)

	寸法(φ×H)	Co(%)	WC粒度(μm)
Co8%	10×12	7.97	1.12
Co12%	10×12	11.59	1.10

表1 試料(WC-Co合金)の概要

2.2 装置

粒子観察には走査型電子顕微鏡日本電子(株)製(JSM-6330F)を使用した。

鉄、ニッケルの微量元素分析には(株)リガク製波長分散型蛍光X線分析装置(ZSX101e)を使用した。

2.3 実験方法

2.3.1 熱処理(加熱・徐冷処理)

熱処理は、これまでの報告で良い結果が得られている熱処理条件とし、昇温速度は400°C/hで目的温度(1100°C及び1200°C)まで加熱し、1時間保持後、冷却速度は50°C/hで600°Cまで冷却した後、自然冷却をさせた。図2に大まかな加熱・冷却曲線を示す。加熱・徐冷いずれも窒素ガス雰囲気中で行った。

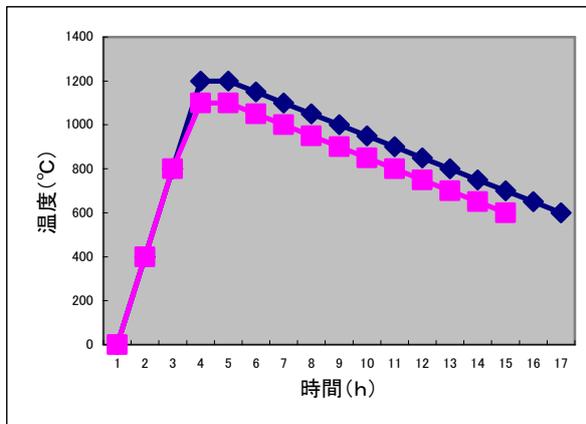


図2 加熱・冷却曲線

2.3.2 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(1+1)の溶液を加えた。このビーカーを50°Cに保持し、96時間(4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。

2.3.3 WC相の観察

粉末冶金である超硬合金のWC相とCo相の配列が、熱処理することによりどのような変化をする

のか、素材と熱処理した試料との違いを、試料の表面部及び内部における各相の状態を走査型電子顕微鏡で観察を行った。

2.3.4 鉄・ニッケルの分析

これまでの報告で、超硬合金を1100°C以上に加熱し徐冷することで、超硬合金表面部の鉄濃度が低くなる傾向がみられたという報告があった。そこで、改めて波長分散型蛍光X線分析装置のマッピング分析機能を利用して、熱処理前後の試料表面部、内側部及び中心部における超微小域の目的元素の分析を行った。

3 実験及び考察

3.1 腐食試験

腐食試験結果を図3に示す。試料の減量割合をみると、Co8%合金は素材と比較して、1100°C、1200°Cと熱処理温度が高くなるにしたがい減量割合が少なくなっているのが分かる。そして、1200°Cで熱処理したものがもっとも減量割合が少ない傾向を現している。このことから素材と比較して耐食性が向上していることを示しているものと考えられる。

Co12%合金では熱処理による減量割合の変化はあまりみられず、耐食性向上の効果は得られなかった。これは腐食に影響があるといわれているコバルト層の割合が多いため、WCの相と相との間に間隔が多くあり、塩酸溶液が進入しやすくコバルトが溶出するのを熱処理だけでは制御できなかったためではないかと推察できる。

腐食試験後の塩酸溶液は青色となりコバルトが溶出していると考えられた。

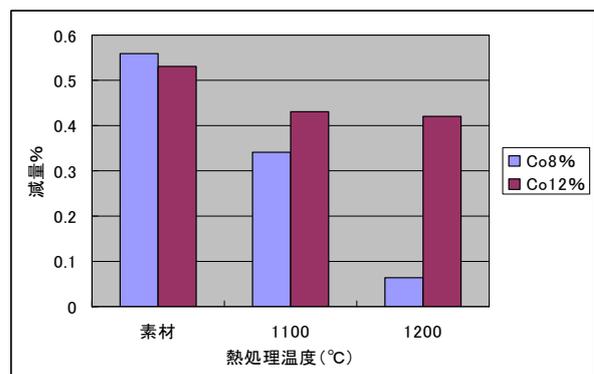


図3 腐食試験結果

3.2 WC相の観察

超硬合金の走査型電子顕微鏡での二次電子像を図4～5に示す。図4、図5はCo8%合金とCo12%合金の素材と1200℃熱処理したものについて、それぞれ表面部を観察したものであるが、どちらの試料も1200℃で熱処理したものがWC相が均一化し、密になっていることが分かる。

3.1の腐食試験で最も減量割合の少なかったCo8%合金を1200℃処理した試料のWC相は、表面部及び中心部でも粒子の均一化が見られたに。

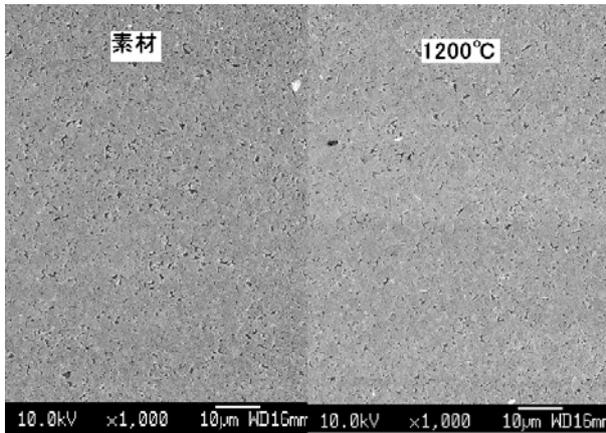


図4 8%Co 表面部比較

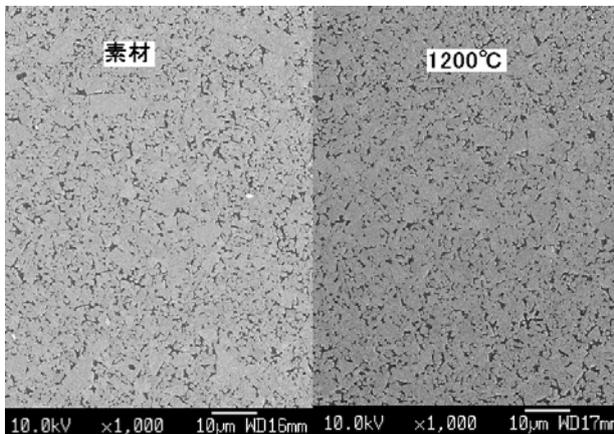


図5 12%Co 表面部比較

3.3 鉄・ニッケルの分析

波長分散型蛍光 X線分析装置のマイクロマッピング分析箇所を図6に、分析結果を図7、8に示す。

図6のようにマイクロマッピング分析は試料投入後、試料の画像を確認しながら任意の測定点の定量、定性分析ができるもので、この機能を利用し、超硬合金試料の表面部、内側部及び中心部の

3点をそれぞれ分析した。



図6 分析箇所

図7はCo8%合金及びCo12%合金の素材及び1200℃で熱処理した試料中のニッケル分析結果である。Co8%合金の素材は表面部よりも内面部のほうがやや多く分布していることが分かり、熱処理することによりニッケルがほぼ均一に分布する傾向が確認できた。

また、Co12%合金の素材中には均一に分布していたニッケルが熱処理することにより、表面部で減少していることが確認できた。

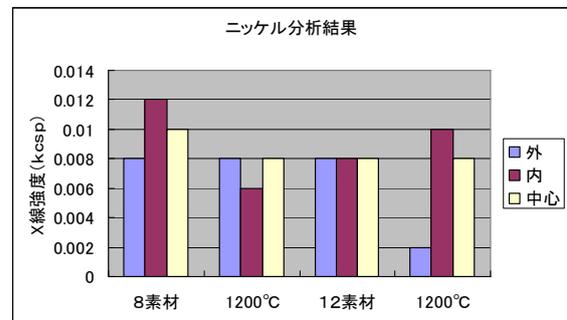


図7 ニッケル分析結果

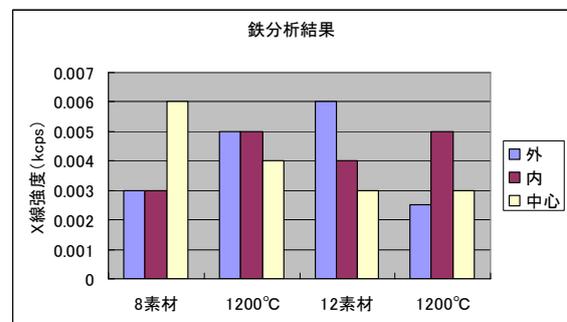


図8 鉄分析結果

図8は同じ試料中の鉄の分析結果である。Co8%合金の素材中心部にやや多く鉄が分布している傾向がみられたが、熱処理することによりほぼ均

一な分布となることが分かった。

また、Co12%合金の素材では中心部に向かって鉄の分布量が減少しており、熱処理することにより表面部の鉄分布量が減少していることが確認できた。

4 まとめ

超硬合金であるタングステンカーバイド-コバルト (WC-Co) 系合金のコバルト含有率の違いによる熱処理条件及び耐食性等について検討した結果、次のようなことが分かった。

- (1) Co 含有量 8%の超硬合金を熱処理することにより、酸性溶液中での減量割合が少なくなり、耐酸性、耐食性が向上することが確認できた。
- (2) 超硬合金の粒子観察を行ったところ、熱処理を行うことにより、試料中心部、表面部ともに粒子の均一化が図れることが分かった。
- (3) Co 含有量 8%の試料を熱処理することにより、鉄、ニッケルの微量元素が試料全体に均一に拡散することが確認できた。

今後は実際の金型に利用し、企業化に向けた実験を行っていく必要がある。

参考文献

- 1) 鈴木 壽：超硬合金焼結硬質材料，丸善 (1986)
- 2) 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，埼玉県産業技術総合センター研究報告，**1**，(2003)188
- 3) 赤澤力、小林わかな、阿部忠、松本五一：超硬合金材料の耐食性向上技術の開発，埼玉県産業技術総合センター研究報告，**2**，(2004)191