

# プラズマパウダーメルティング法によるNi-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>複合材料の 作成とその特性

The fabrication of Ni-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> composites using Plasma Powder Melting method and it's properties

安 齋 正 博\*・中 川 威 雄\*  
Masahiro ANZAI and Takeo NAKAGAWA

## 1. 緒 言

粒子複合金は、超硬合金やサーメットで代表されるような金属間化合物相の強度や高温強度を利用する材料であり、一般には粉末冶金法で製造されている<sup>1)</sup>。

一方、プラズマパウダーメルティング(以下PPMと略記)法はプラズマアークによりパウダーを熔融させる方法で、プラズマの熱集中性とコントロール性、パウダーの高速溶融性、製造性に優れているという特長を有しており、すでに、溶接用装置(プラズマパウダーウェルディング装置)として実用化されている<sup>2)</sup>。

本研究では、新たな試みとして、PPM法により金属-セラミックス複合材料を作成し、その物理的性質、機械的性質等について調査したので報告する。なお、今回はNiをマトリックスとしたクロムカーバイド(4種類のクロムカーバイドがあるCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>と略記)との複合材料について検討した。

## 2. 実験装置および実験方法

### 2-1 PPM法の原理<sup>3)</sup>

PPM法の原理をFig. 1に示す。パウダーは、ホッパーからパウダー搬送用Arガスに送られて、トーチに達する。一方、タングステン電極(-)と黒鉛キャビティー(+ )との間にトランスファードアークを発生させ、これがプラズマガスとトーチ内側ノズルとで強制冷却され、

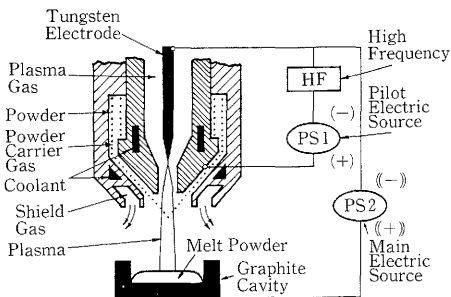


Fig. 1 Principle of plasma powder melting apparatus

\*東京大学生産技術研究所 第2部

収縮収束されてプラズマとなったプラズマ柱が存在する。プラズマ柱とある角度をもったノズルからパウダーを投入し、投入されたパウダーは、落下中に熔融されて、キャビティー中に充填される。

### 2-2 PPM装置の構成<sup>3)</sup>

PPM装置(大同特殊鋼株式会社製)は、プラズマ電源、制御装置、粉末送給装置、トーチ、冷却水循環装置およびワークジグから構成されている。プラズマ電源はメインアーク用とパイロットアーク用の二電源から成り、パイロットアーク用は、アーク開始が容易なため種火の役目をする。制御装置は、この指令にもとづいて、開始から終了までの電流変化、ガス量変化、パウダー量変化を細かくコントロールできる。トーチ内の冷却、つまり、プラズマアークが本来のプラズマになるのに必要な冷却は、冷凍機能を有するチラーを用いて循環水を一定の温度に冷やして行っている。

### 2-3 供試材料

Fig. 2に、本実験に用いたNi粉およびCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉のSEM写真を示す。また、Table 1およびTable. 2に、Ni粉およびCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>粉の組成および特性をそれぞれ示す。一般に、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>は表面硬化用のフィラーとして用いられている。本実験で用いたパウダーは、いずれの場合もその径は0.1mm前後であり、これはパウダー供給装置により制御されている。本装置で最も良好なパウダーの範囲は、#100~#300の粒径のものであった。したがって、この範囲

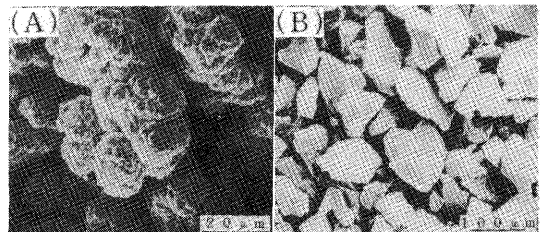


Fig. 2 SEM image of raw material powders  
(A) : Ni, (B) : Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

## 研究速報

Table 1 The chemical compositions of Ni powder

Fe (%)	<0.02
Cu (%)	<0.005
Pb (%)	<0.001
Mn (%)	<0.002
C (%)	<0.02
S (%)	<0.001
Si (%)	<0.005
Co (%)	<0.30
Ni+Co (%)	>99.95

以外で用いている場合は、パウダー送給装置の改良が必要になってくる。

## 2-4 曲げ強度および曲げ弾性率の測定

曲げ強度および曲げ弾性率の測定は、島津製作所製オートグラフTYPE IS2000により、クロスヘッド速度0.5mm/minでスパン距離30mmの3点曲げ試験により行った。その際の試験片は、銅板の上に黒鉛で外枠を作りその中に溶融したパウダーを流し込んで直方体形状のものを形成し、それをグラインダーで寸法出しをして、さらに#1500のサンドペーパーにて仕上げ、幅6~7mm、厚さ3~4mm、長さ約50mmのものを実験に供した。この試験により得られた歪-加重曲線より曲げ強度および曲げ弾性率を計算した。

## 2-5 見掛け密度の測定

見掛け密度の測定は、水置換法により次式で求めた。

$$\rho_A = W_a / (W_a - W_w)$$

ここに、 $\rho_A$ は見掛け密度、 $W_a$ は大気中での試料の重量、 $W_w$ は水中での試料の重量を示す。

## 2-6 硬さ試験

硬さ試験については、マイクロピッカーズ硬さ試験およびロックウェル硬さ(Cスケール)試験を行った。

## 2-7 試料の断面および破断面観察

試料断面は、曲げ試験に供した試験片を樹脂埋めし、1 $\mu$ mのアルミナ懸濁液で鏡面研磨した後ナイトル液で腐食し、それを光学顕微鏡にて観察した。試験片破断面観察は、明石製作所製ALPHA-10走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。その際の加速電圧は15~20KVであった。これにより、Niマトリックス中への $Cr_3C_2$ の分散状況および両者の界面での接合状態等を観察した。

## 2-8 X線回折による生成物の同定

PPM装置によりNi- $Cr_3C_2$ 複合材料を作成する際、それぞれパウダーは短時間ではあるが高温にさらされ溶融状態となっている。当然、溶融された混合粉の冷却過程で化合物の生成あるいは構造の変化等が考えられ、このような変化があれば得られる複合材料の諸物性(たとえ

Table 2 The selected properties of  $Cr_3C_2$  powder

Properties $\downarrow$ Carbide $\rightarrow$	$Cr_3C_2$
Molecular Weight	180.1
Bonded Carbon (%)	13.34
Crystal	Orthorhombic
Lattice Constant (A)	a : 2.82 b : 5.53 c : 11.47
Melting Point ( $^{\circ}C$ )	1890
Density (g/cm $^3$ )	6.7
Hardness Hv (Kg/mm $^2$ )	1300

ば、強度、かたさ等)に影響を与える。そこで得られたNi- $Cr_3C_2$ 複合材料についてX線回折測定を行い、そのdスペーシングからASTEMカードを参照して生成化合物および原料粉の同定を行った。X線回折測定は、理学電気製ガイガーフレックスRAD IIを用い、モリブデンフィルターによって単色化した $MoK\alpha$ 線で行った。

各原料についてはパウダーの状態で厚さ約1.8mmのガラスホルダーに充填し、デフラクトメーター軸に垂直になるようにセットした。Ni- $Cr_3C_2$ 複合材料については、鉄板の上にこれらを溶着させた後、縦約15mm、横約15mm、厚さ約2mmの試料にして、アルミのホルダーにテープで貼り付け、それをデフラクトメーター軸に垂直になるようにセットした。その際の測定条件をTable. 3に示す。

## 3. 実験結果および考察

3-1 Ni/ $Cr_3C_2$ 複合材料の諸特性

Fig. 3に、曲げ強度、曲げ弾性率、見掛け密度および硬さに及ぼすNi含有率の影響を示す。その際の実験条件は、プラズマ電流:80A、プラズマガス(Ar)流量:0.71/

Table 3 The conditions of X-ray diffraction

Target/Filter (Monochro)	Mo
Voltage/Current	40KV/15mA
Slits DS/RS	1/0.3
Scan Speed	1.2 $^{\circ}$ /min
Step/Sampling	0.01
Preset Time	0 sec
Smoothing	5
Differential	5
Peak Hight	100
Peak Width	0.1
Back Ground (Sampling)	15
Back Ground (Repeat)	10

min, パウダー送給量: 30g/minであり, これらの条件が予備実験の結果最良であったので以下の実験においてもこれに従った。

曲げ強度は, Ni100%の場合に約0.2GPaを,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ が20wt%で最大の0.93GPaを示す。それ以降はNi含有量の減少に伴い直線的に減少する。曲げ弾性率も,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ が20wt%で最大の46GPaを示し, Ni含有量の減少に伴い直線的に低下している。これらの結果によれば,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ パウダーをNi中に分散することによりある範囲で強度のピークが得られ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 量を増大させれば脆性を増すということである。Ni単体の場合よりも強度が増加するのは,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ の複合化により結晶粒の成長を抑制し, 組織を微細化すること(組織写真の項参照), その結果として転移を増殖させることによる強化, および $\text{Cr}_3\text{C}_2$ の分解, 再生成に伴う固溶強化等が考えられる。また, Niマトリックスと $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 間の冷却過程における熱収縮の違いにより発生する内部応力(X線回折の項で説明)に起因する転

移の増殖による効果等が考えられる。しかし,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ の量を増やせば硬さは増加するが材料の弾性を減少させることになる。当然, このような複合材料を設計する場合には, 要求される特性に応じて化学的組成を考慮しなければならない。

見掛け密度は, Ni量の減少に伴い低下している。 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ の密度は6.7g/cm<sup>3</sup>であり, Niの真密度は8.85g/cm<sup>3</sup>であるから当然 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 量が増加すれば密度は低下する。Ni100%の場合の密度を考えると, 真密度に比して約6%の空孔を有しており, 同条件で作成したFeあるいはCo系合金の2%<sup>(4),(5)</sup>に比して大きな値を示した。これは, パウダーが溶融の際のプラズマガスおよびパウダーキャリアーガスの巻き込みおよびNiの結晶粒の粗大化に起因するものと考えられる。大気の影響は, シールドガスによりバリヤーしているの一応考えなくても良いであろう。

硬さ試験は, ロックウェル試験とビッカース試験を行った。いずれの試験においても, Ni含有量の低下に伴い増大している。ロックウェル硬さとビッカース硬さはお互いに換算できるので当然正の相関を持ち<sup>(6)</sup>, 得られた結果もそのような傾向を示している。また, 硬さは材

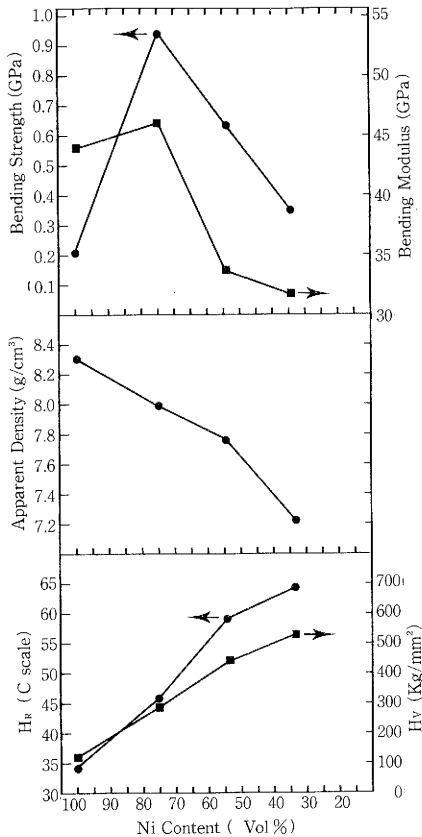


Fig. 3 Bending strength, bending modulus, apparent density and hardness of Ni- $\text{Cr}_3\text{C}_2$  composites as a function of Ni content

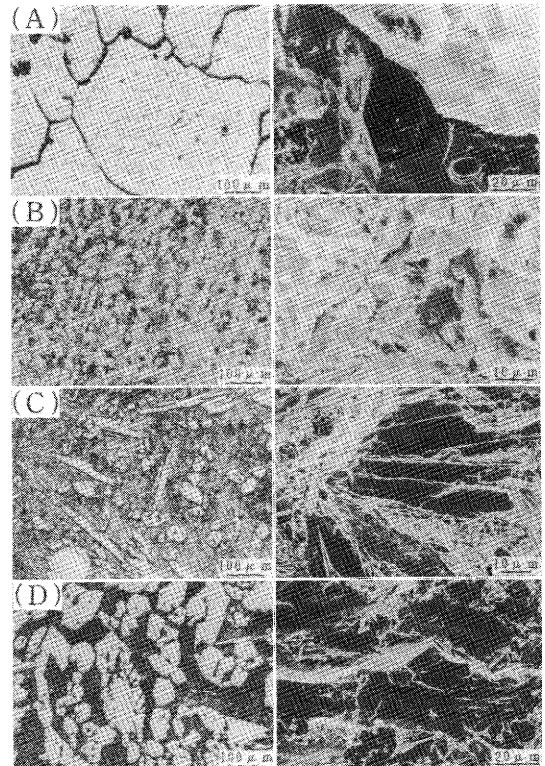


Fig. 4 Microstructures and fracture surfaces of Ni- $\text{Cr}_3\text{C}_2$  composites Ni content; (A): 100%, (B): 80wt%, (C): 60wt%, (D): 40wt%

## 研究速報

料の塑性変形量の違いに起因するので、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ のような硬い材料の含有料が増大すればそれに比例して増加する。

3-2 Ni/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>複合材料の断面および破断面観察

Fig. 4に、Ni/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>複合材料の断面の組織と破断面を示す。組織写真は、曲げ試験後の試験片を樹脂埋めし、1 $\mu\text{m}$ のアルミナでバフ研磨仕上げしたもので、最後にそれをナイトル液で腐食して観察試料として供した。それぞれの試料は、(A)がNi100%、(B)がNi-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 20wt%、(C)がNi-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 40wt%、(D)がNi-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 60wt%である。Fig. 4中向かって左側が組織写真を、右側が破断面のSEM写真を示す。組織写真(A)においては、結晶粒が大きく、粒界に空孔が観察される。一方、(B)においては、20wt%のCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>の複合化することにより組織が微細化されており、(A)に比して約5倍の強度を有するのは、このことに起因すると考えられる。(C)および(D)では、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>が増大しており、これらの試料の硬さ試験結果と良く一致している。

破断面(A)においては、完全に溶解していないパウダーが存在しており、クラックが多数観察される。(A)試料の強度低下はこのことに起因している。一方、(B)では(A)のようなクラックは観察されない。(C)および(D)においては、板状のCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>が多数分散しており典型的な脆性破断面を呈している。このことは、弾性率の低下と良い一致を示している。

3-3 Ni/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>複合材料のX線回折測定

Fig. 5に、Ni/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>複合材料のX線回折測定結果を示す。それぞれの試料は(A)がNi、(B)がCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、(C)がNi-20wt%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、(D)がNi-40wt%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、(E)がNi-60wt%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>である。(A)および(B)は原料粉をそのままX線回折測定試料として供している。(A)においてはNiのピークのみが観察され、(B)においては4種類のクロムカーバイドのピークが観察される。前述したようにこれらすべてを含めてCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>で表した。(C)においては、Niのピーク以外にCr<sub>2</sub>Cのピークしか認められず、かなりの量のCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>がNiマトリックス中に固溶しており、これは組織写真からも明らかである。一方、(D)および(E)においては、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>、Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>のピークがそれぞれ観察され、一連の実験結果と良く一致する。

## 4. 結 言

以上、PPM法によるNi/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>複合材料の作成とその特性について述べてきたが、これらをまとめると次のとおりである。

1) PPM法によりNi/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>複合材料を作成することができ、この際、Ni-20wt%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>試料でNiマトリックス単体の約5倍の強度を得た。

2) この際の強化機構としては、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>の固溶および

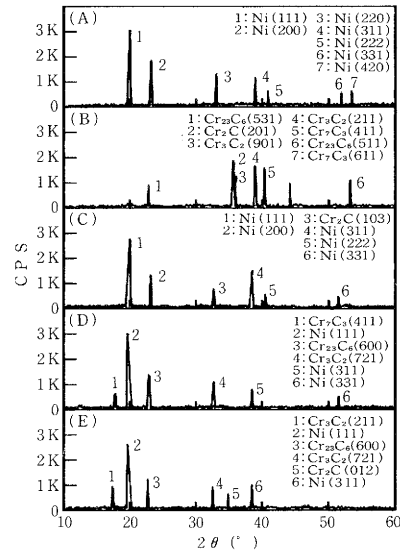


Fig. 5 Change of diffraction profiles of Ni-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> composites (A): Ni, (B): Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, (C): Ni-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 20wt%, (D): Ni-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 40wt%, (E): Ni-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 60wt%

分散による結晶粒の微細化に起因すると考えられる。

3) さらにCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>量を増加した場合、硬さは複合化するCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>量に比例して直線的に増大するが、曲げ強度および曲げ弾性率は直線的に減少する。

4) したがって、このような系での複合材料を用いる場合、その材料に要求される特性に応じて材料設計をする必要があるが、本法ではそれが容易である。また、今回は、板状の試験片を作成したが、プラズマトーチを移動することにより、簡単に複雑形状のものが作成できることが判明しており、今後本法の広範な分野への応用が期待できる。

おわりに、本実験を遂行するにあたり便宜を図って戴いた東京大学生産技術研究所第1部本間研、第4部大蔵研、大同特殊鋼株式会社新素材研究所の関係各位に深謝します。また、実験に協力して戴いた日本工業大学卒論生小林久泰、山下正和の両君に感謝します。

(1989年3月8日受理)

## 参 考 文 献

- 1) 森田幹郎：複合材料工学(林毅編)(1971), p. 398 [日科技連出版社]
- 2) 大同特殊鋼株式会社カタログ(PPW肉盛システム)(1987)
- 3) 竹内宥公, 加藤喜久：素形材(1988) Vol. 7, p. 10
- 4) 安斎正博, 中川威雄：鉄と鋼(1989) 投稿中
- 5) 安斎正博, 中川威雄：鉄と鋼(1989) 投稿中
- 6) 技能ブックス20金属材料のマニュアル(1980), p. 34~35 [株式会社大河出版]