

プラズマパウダーメルティング法による Fe-炭化物複合材料の作製とその特性

安 齋 正 博*・中 川 威 雄*

The Fabrication of Fe-carbide Composite Using Plasma-Powder-Melting Method and It's Properties

Masahiro ANZAI and Takeo NAKAGAWA

Synopsis :

In generally, particle composite alloy is fabricated by powder metallurgy. The other hand, Plasma Powder Melting (PPM) method is being put into practice for welding machine in the field of surface hardening. In this study, it is attempted to fabricate Fe-carbide composite materials using PPM method. The Fe powder, Cr_3C_2 powder, NbC powder and WC powder are mixed respectively, which are directly melted by plasma arc in the graphite mold so as to obtain Fe-carbides composite materials. The maximum bending strength of the composite reinforced with 20wt% of Cr_3C_2 particles was 1.2 GPa, and the strength value was remarkably high in comparison with 0.8 GPa of the product without reinforcing under similar preparation conditions. In Fe-NbC composites, the maximum bending strength of the composite reinforced with 20wt% of NbC particles was 0.98 GPa, NbC particles were dispersed uniformly. In Fe-WC composites, the strength value of this composites remarkably low in comparison with other Fe-carbide composites, which was caused by difference of density between Fe and WC. In generally, with increasing the content of carbide, the bending modulus of these composites decreased monotonously and hardness of these increased monotonously.

Key words : plasma powder melting method ; Fe- Cr_3C_2 composite ; Fe-NbC composite ; Fe-WC composite ; bending strength ; bending modulus ; hardness.

1. 緒 言

粒子複合合金は、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¹⁾。

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、パウダーの高速溶解性、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²⁾。

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製し、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、今回は第 1 報として、鉄をマトリックスとして各種炭化物との複合材料について検討した。

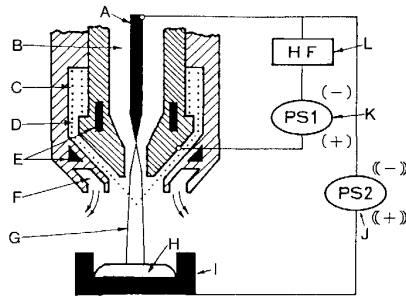
2. 実験装置および実験方法

2.1 PPM 法の原理³⁾

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(-)とワーク(+)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、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、落下中に熔融あるいは半熔融の状態で作業上に溶着され、それがさらにプラズマ柱により加熱されキャビティー中に充填される。冷却後にキャビティーから取り出して直方体形状の試験片が得られる。このように、本プロセスはプラズマ溶射とプラズマ溶解の複合的な原理に基づいている。

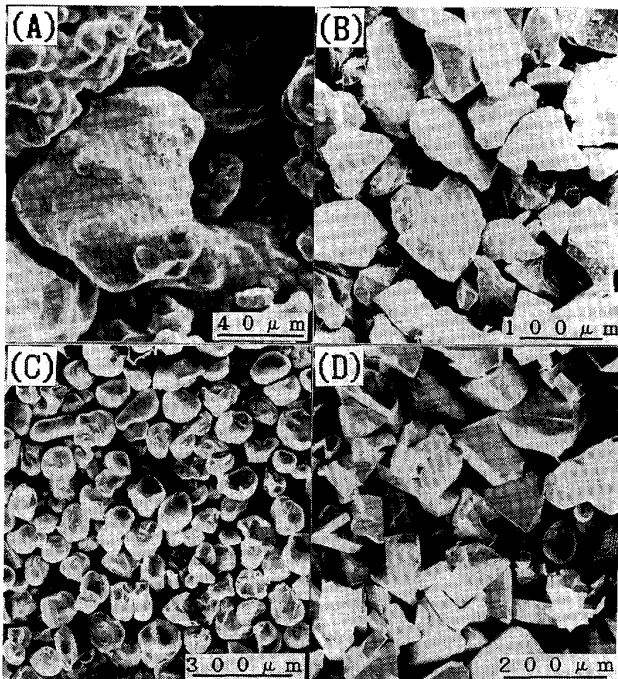
平成元年 2 月 22 日受付 (Received Feb. 22, 1989)

* 東京大学生産技術研究所 工博 (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 7-22-1 Roppongi Minato-ku, Tokyo 106)



A : Tungsten electrode B : Plasma gas C : Powder
D : Powder carrier gas E : Coolant F : Shield gas
G : Plasma H : Melt powder I : Graphite cavity
J : Main electric source K : Pilot electric source
L : High frequency

Fig. 1. Principle of plasma powder melting apparatus.



(A) : Fe (B) : Cr₃C₂ (C) : NbC (D) : WC

Photo. 1. SEM image of raw material powders.

2.2 供試材料

Photo. 1 に、本実験で用いた鉄粉および各種炭化物粉の SEM 写真を示す。また、Table 1 および Table 2 に、鉄粉および各種炭化物粉の特性をそれぞれ示す。一般に、Cr₃C₂ および NbC は表面硬化用のフィラーとして用いられており、WC は超硬工具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 0.1 mm 前後であり、これはパウダー供給装置により制約されている。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、この範囲以外で用いる場合は、パウダー供給装置の改良

Table 1. The chemical compositions of Fe powder.

Bulk density (kg/l)	4.2
Grain size (μm)	40~100
Fe (%)	99.6
C (%)	0.04
O (%)	0.15
N (%)	0.01
Ni PPM	100
Cr PPM	100
Mo PPM	50

Table 2. The selected properties of carbides powder.

Properties ↓ Carbides →	Cr ₃ C ₂	NbC	WC
Molecular weight	180.1	104.9	195.9
Bonded carbon (%)	13.34	11.46	6.13
Crystal	Orthorhombic	NaCl	Hexagonal
Lattice constant (Å)	a : 2.82 b : 5.53 c : 11.47	4.46	a : 2.90 b : 2.83
Melting point (°C)	1890	3800	2700
Density (g/cm ³)	6.7	7.86	15.8
Hardness HV (kg/mm ²)	1300	2400	2400

が必要になってくる。それぞれのパウダーの形状は、Cr₃C₂ が異形粉、NbC が球状、WC が角柱状を呈している。

2.3 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、鳥津製作所製オートグラフ TYPE IS2000 により、クロスヘッド速度 0.5 mm/min でスパン距離 30 mm 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充填して直方体形状のものを作製し、それをグラインダーで寸法出しをした後 #1500 のサンドペーパーにて最終仕上げをして、幅 6~7 mm、厚さ 3~4 mm、長さ約 50 mm のものを実験に供した。この試験により得られた歪み-荷重曲線より曲げ強度および曲げ弾性率を計算した。

2.4 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、 ρ_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。

2.5 硬さ試験

硬さ試験については、マイクロビッカース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。

2.6 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 μm 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 15~20

kVであった。これにより、金属マトリックス中への炭化物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。

2.7 X線回折による生成物の同定

PPM 装置により金属-炭化物複合材料を作製する際、それぞれのパウダーは短時間ではあるが高温にさらされ熔融状態となっている。当然、熔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（例えば、強度、かたさ等）に影響を与える。そこで得られた各種金属-炭化物複合材料について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、ジルコニウムフィルターによって単色化した MoK α 線で行った。

各原料についてはパウダーの状態では厚さ約 1.8 mm 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。金属-炭化複合材料については、曲げ試験に供した試験片を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て測定した。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 Fe-Cr₃C₂ 複合材料の諸特性

Fig. 2 に、曲げ強度、曲げ弾性率、見掛け密度および硬さに及ぼす Fe 含有率の影響を示す。その際の実験条件を Table 4 に示す。これらの条件が予備実験の結

Table 3. The conditions of X-ray diffraction.

Target/Filter (Monochro)	Mo
Voltage/Current	40 kV/15 mA
Slits DS/RS	1/0.3
Scan speed	1.2°/min
Step/Sampling	0.01°
Preset time	0 s
Smoothing	5
Differential	5
Peak hight	100
Peak width	0.1
Back ground (Sampling)	15
Back ground (Repeat)	10

Table 4. The melting conditions of powders.

Item	Data
Plasma current	100 A
Shield gas	10 l/min
Plasma gas	1.0 l/min
Powder gas	2.0 l/min
Powder supply	30 g/min

果最良であったので以下の実験においてもこれにしたがった。

曲げ強度は、Fe 100% の場合に約 0.8 GPa を、Cr₃C₂ が 20 wt% で最大の 1.2 GPa を示す。それ以降は Fe の含有量の減少に伴い直線的に減少する。一方、曲げ弾性率は、曲げ強度のようなピークを示さず、Fe 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、Cr₃C₂ パウダーを Fe 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、Cr₃C₂ 量を増大させれば脆性を増すということである。Fe 単体の場合よりも強度が増加するのは、Cr₃C₂ を含有させることにより転移の移動を妨げること、また、Fe マトリックスと Cr₃C₂ 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、Cr₃C₂ の量を増やせば硬さは増加するが材

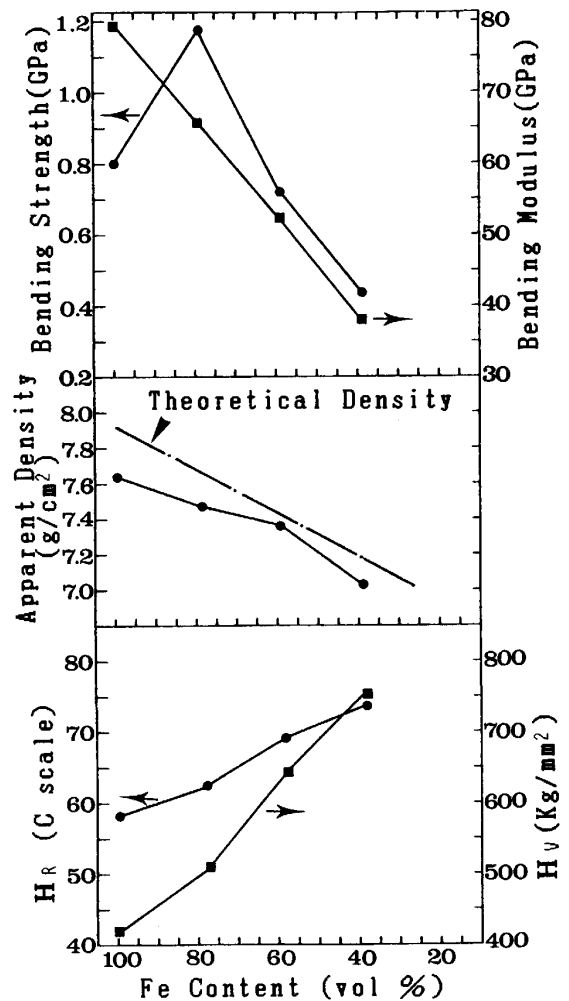


Fig. 2. Bending strength, bending modulus, apparent density and hardness of Fe-Cr₃C₂ composites as a function of Fe content.

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。また、NbC、WCの場合に比してCr₃C₂をフィラーに用いた場合の方が最高強度が高い。これはCr₃C₂の融点がNbC、WCに比して極端に低いため分解しやすく、これによる固溶強化も十分考えられる。

見掛け密度は、Fe量の減少に伴い低下している。Cr₃C₂の密度は6.7 g/cm³であり、Feの密度は約7.9 g/cm³であるから当然Cr₃C₂量が増加すれば密度は低下する。Fe 100%の場合の密度を考えると、7.65 g/cm³であり、真密度に比して約2%の空孔を有している。これは、パウダーが溶融の際にプラズマガスおよびパウダーキャリアーガスを巻き込んだものと考えられる。大気の影響は、シールドガスによりバリアーしているので一応考えなくても良いであろう。また、Cr₃C₂量を増加させると理論密度より更にずれてくる。これは、FeとCr₃C₂間の界面の生成量が増加したこと起因する

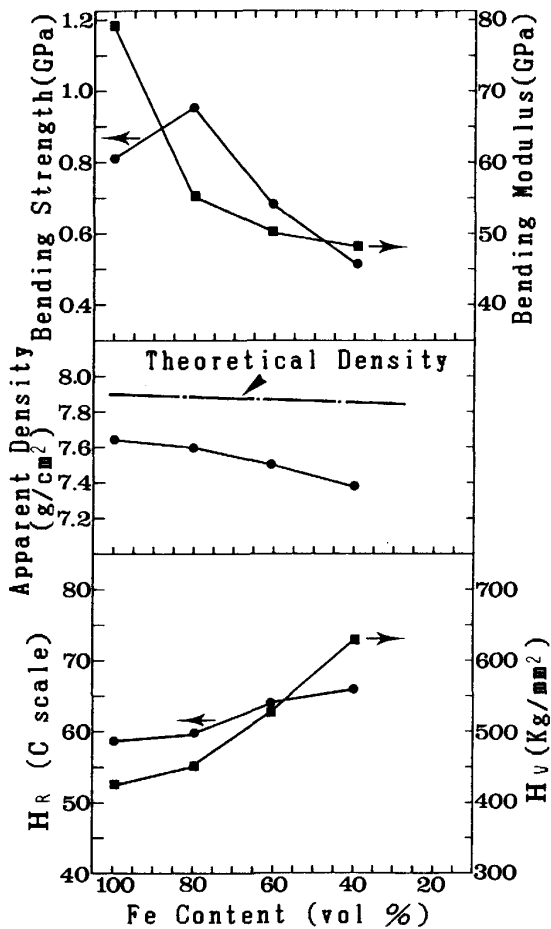


Fig. 3. Bending strength, bending modulus, apparent density and hardness of Fe-NbC composites as a function of Fe content.

ものと考えられる。

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、Fe含有量の低下に伴い増大している。また、硬さは材料の塑性変形量の違いに起因するので、炭化物のような硬い材料の含有量が増大すればそれに比例して増加している。

3.2 Fe-NbC 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Fe含有率の影響を示す。曲げ強度は、NbCが20 wt%で最大の0.98 GPaを示す。それ以降はFe含有量の減少に伴い直線的に減少しておりFe-Cr₃C₂複合材料の場合と同様の傾向を示している。一方、曲げ弾性率は、曲げ強度のようなピークを示さずFe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、NbCパウダーをFe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るが、NbC量を増大させれば脆性を増すということである。また、

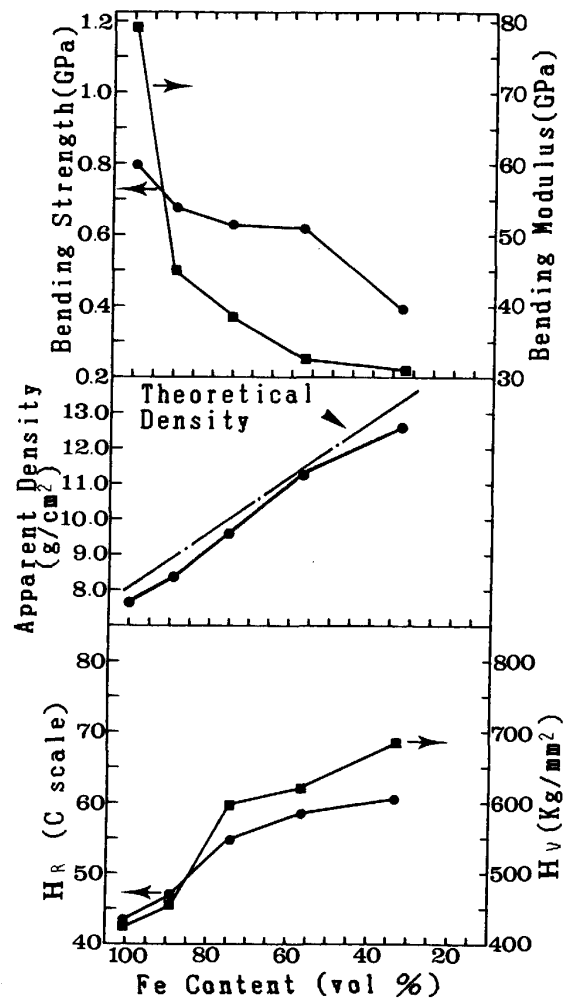


Fig. 4. Bending strength, bending modulus, apparent density and hardness of Fe-WC composites as a function of Fe content.

マトリックス単体の場合よりも強度が増加するのは、3・1 項の場合と同様の機構によるものと考えられる。

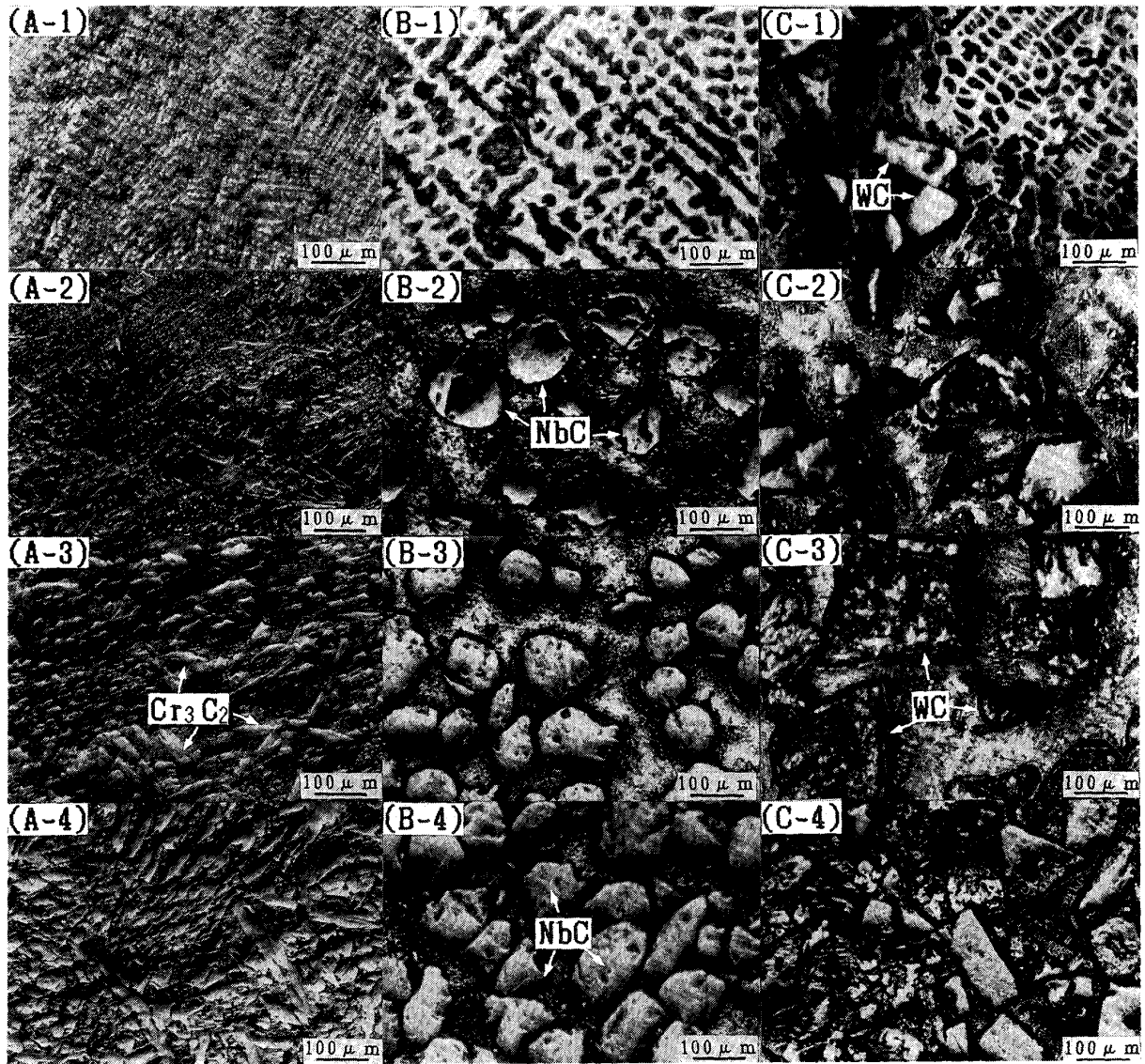
見掛け密度は、Fe 量の減少に伴い低下している。NbC の密度は 7.86 g/cm^3 であり、Fe の密度は約 7.9 g/cm^3 であるから NbC 量が増加しても密度はほぼ一定になると思われる。しかし、わずかながら減少している。これは、パウダーが熔融の際にプラズマガスおよびパウダーキャリアーガスを巻き込んだ際に発生した空孔等の影響によるものと考えられる。また、NbC 量を増加させると理論密度より更にずれてくる。これは、Fe と NbC 間の界面の生成量が増加したことに起因するもの

と考えられ、3・1 項と同様に説明できる。

硬さは、Fe 含有量の低下 (NbC 量の増加) に伴い増大している。Cr₃C₂ の場合と比較して硬さはほとんど同レベルである。NbC の硬さが Cr₃C₂ のその約二倍のオーダーであるので Fe-NbC 複合材料の方が硬さが増すと思われるが実際はそうではない。これは、Cr₃C₂ が多量に Fe 中に固溶することによりマトリックスが強化されていること、マトリックスと炭化物との界面の生成の差等に起因するものと考えられる。

3・3 Fe-WC 複合材料の諸特性

Fig. 4 に、曲げ強度、曲げ弾性率、見掛け密度およ



Fe content; (A-1): 90wt% (A-2): 80wt% (A-3): 60wt% (A-4): 40wt%
 (B-1): 100wt% (B-2): 80wt% (B-3): 60wt% (B-4): 40wt%
 (C-1): 80wt% (C-2): 60wt% (C-3): 40wt% (C-4): 20wt%

Photo. 2. Microstructures of Fe-Cr₃C₂(A), Fe-NbC(B) and Fe-WC(C) composites.

び硬さに及ぼす Fe 含有率の影響を示す。曲げ強度は、Fe 含有量の減少に伴い直線的に減少する。同様に、曲げ弾性率も Fe 含有量の減少に伴い直線的に低下しており、Fe-Cr₃C₂、Fe-NbC 複合材料とは異なる傾向を示した。

これによれば、前項の二つの複合材料のような粒子分散強化あるいは固溶強化による効果がないということになる。これは、WC の密度が 15.8 g/cm³ と大きく Fe のその二倍であり、熔融状態でこの差により、均一に分散しないことによる強度低下が原因であると考えられ、このことは組織写真の項で詳細に述べる。

見掛け密度は、Fe 量の減少に伴い増大している。WC の密度は 15.8 g/cm³ であり、Fe の密度は約 7.9 g/cm³ であるから当然 WC 量が増加すれば密度は上昇する。また、WC 量を増加させると理論密度より更にずれてくる。これは、Fe と WC 間の界面の生成に起因するものと考えられる。特にこの系では、密度差が大きいため不均一な分散も影響していると考えられる。

硬さは、Fe 含有量の低下 (WC 量の増加) に伴い増大している。しかし、Fe-NbC、Fe-Cr₃ 複合材料に比して直線的ではなく WC 量が少ない場合はかたさが低い。これは、前述しているように密度の差による WC の不均一な分散に起因していると考えられる。

3.4 Fe-炭化物複合材料の断面および破断面観察

Photo. 2 に、Fe-炭化物複合材料の断面の光学顕微鏡写真を示す。これは、曲げ試験後の試験片を樹脂埋めし、1 μm のアルミナでバフ研磨仕上げしたものである。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 Fe-Cr₃C₂ 系、(B) が Fe-NbC 系、(C) が Fe-WC 系である。それぞれの Fe の重量率は (A-1): 90%, (A-2): 80%, (A-3): 60%, (A-4): 40%, (B-1): 100%, (B-2): 80%, (B-3): 60%, (B-4): 40%, (C-1): 80%, (C-2): 60%, (C-3): 40%, (C-4): 20% である。(B-1) の組織において、黒い部分はパーライト (3.5 項参照) であり、白い部分はフェライトである。カーボニル鉄粉の炭素含有量は 0.04% と低いにもかかわらず多量のパーライトが生成している。これは試料を作製する際に、グラファイトで型を作ったこと、また、炭化物の分解による熔融金属中への炭素の固溶によるものと思われる。また、Fe 100% 試料の強度が、純鉄に比して高いのはマトリックスがパーライト地を含むためと思われる。

最高強度を示した (A-2) では Cr₃C₂ のバルクが観察されず、針状に発達した組織を呈している。したがって、この系での強度の発現は、微細 Cr₃C₂ の分散およ

び固溶強化によるものと考えられる。一方、Cr₃C₂ 量が増大するに伴い菱形形状を呈した Cr₃C₂ が増加してくる。

(B-3)、(B-4) 試料の断面では NbC が均一に分散しており、このことは NbC の比重が Fe と近似していることに起因している。しかし、分散している NbC の粒径は約 100 μm と大きく、このために最高強度が Cr₃C₂ より低い。

(C) においては、Cr₃C₂、NbC の場合に比して強度がいずれの混合比においても低かった。これは、(C-1)、(C-2) にみられるように、WC の分布状態が不均一なために、WC が多い部分とそうでない部分の二層になる部分が生じることに起因すると考えられる。このことは当然硬さにも対応している。

Photo. 3 に、Fe-炭化物複合材料の曲げ試験後の破断面の SEM 写真を示す。表面に Au をコーティングして観察試料として供した。それぞれの試料は (A) が Fe-Cr₃C₂ 系、(B) が Fe-NbC 系、(C) が Fe-WC 系である。(A-2) の破断面は繊維状を呈しており、この材料の強度の発現はこのことに関連しており、それ以上に Cr₃C₂ 量が増大した試料では典型的な脆性破断面を呈している。これは曲げ弾性率の結果と良い一致を示している。

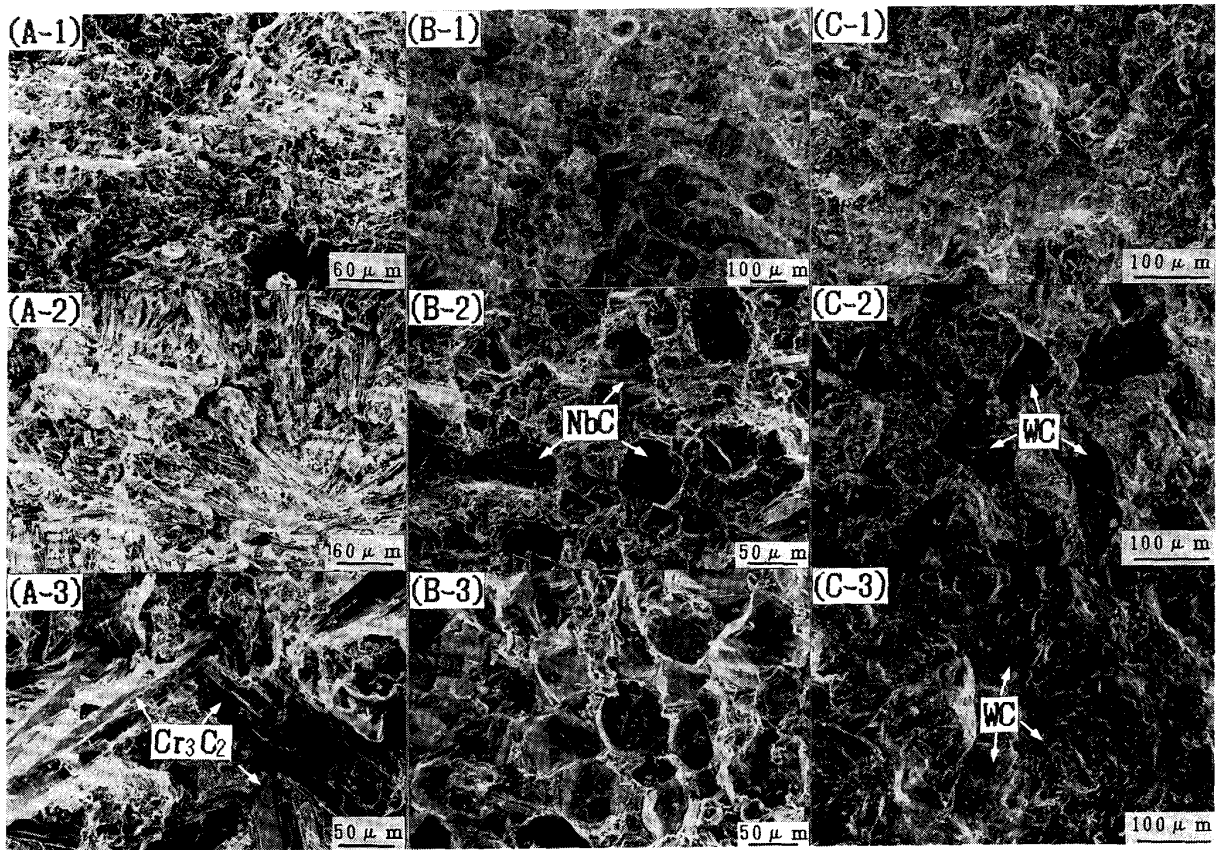
(B) の破断面においては、分散している NbC 粒の多くが Fe マトリックスとの界面で破断することなく粒自体が破断している。粒子分散系の複合材では、マトリックスと粒子の界面での相互作用が脆弱な場合、主に両者間の界面で破断すると考えられる。したがって、Fe と NbC の場合、両者間の密着性は良好であることを上記の事実は示している。特にこの系では、Cr₃C₂、WC に比していずれの混合比においても均一に分散しており、Fe と NbC の密度が近似していることに起因している。

(C) では、典型的な脆性破断面を呈しており、この系での強度低下に対応している。

3.5 Fe-炭化物複合材料の X 線回折測定

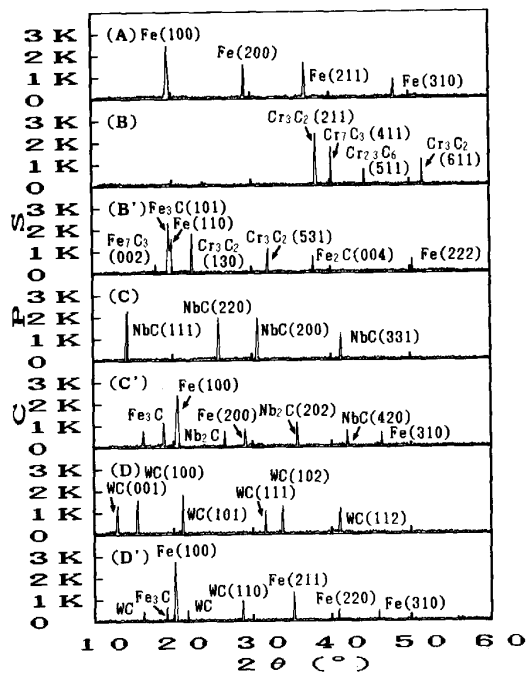
Fig. 5 に、Fe-炭化物複合材料の X 線回折測定結果を示す。それぞれの試料は (A): Fe 100%, (B): Cr₃C₂ 100%, (B'): Fe-Cr₃C₂ 20 wt%, (C): NbC 100%, (C'): Fe-NbC 20 wt%, (D): WC 100%, (D'): Fe-WC 20 wt% である。(A)、(B)、(C)、(D) は原料粉をそのまま X 線回折測定試料に供している。

(A) においては Fe のピークしか観察されないが、(B) では Cr₃C₂、Cr₇C₃、Cr₂₃C₆ と三種類のクロムカーバイドのピークが観察され Cr₃C₂ 一種類のような単純な系ではない。しかし、ここでは量的に多い Cr₃C₂ をク



Fe content ; (A-1) : 100wt% (A-2) : 80wt% (A-3) : 60wt% (B-1) : 80wt% (B-2) : 60wt% (B-3) : 40wt% (C-1) : 80wt% (C-2) : 60wt% (C-3) : 40wt%

Photo. 3. Fracture surfaces of Fe-Cr₃C₂(A), Fe-NbC(B) and Fe-WC(C) composites.



(A) : Fe (B) : Cr₃C₂ (B') : Fe-20wt%Cr₃C₂ (C) : NbC (C') : Fe-20wt%NbC (D) : WC (D') : Fe-20wt%WC

Fig. 5. Change of diffraction profiles of Fe-carbide composites.

ロムカーバイドとして用いている。(C), (D) においては, NbC, WC のピークがそれぞれ観察される。(B'), (C'), (D') はそれぞれの混合比に調製して作製した各複合材料の曲げ試験後の試験片を X線回折測定試料に供した。(B') において Fe₂C あるいは Fe₃C (セメンタイト) のピークが観察され, Fe マトリックス中にパーライトが生成している。このことは組織写真の結果と良い一致を示しており, マトリックスの組織変化もこの系での複合材料の強度上昇原因の一つになっているものと考えられる。

一方, Fe および Cr₃C₂ の線膨張係数 α はそれぞれ $15 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}^4$ および $4 \sim 8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}^5$ であり, この差により冷却凝固過程に Cr₃C₂ には引張りの残留応力が, Fe には圧縮の残留応力がそれぞれ作用することになる。このことは, ピークが低角度側にシフトしていることに対応している (他の炭化物の場合も同様)。

(C') においては Fe, NbC 以外に Fe₃C, Fe₇C₃ および Nb₂C のピークが見られ, Fe および NbC の混合粉が溶融後の冷却過程で単独に存在するのではなく, それぞれ分解, 生成を経て新たな化合物あるいは炭化物を

生成している。

Nb_2C の生成により過剰の C は Fe_7C_3 の生成に寄与しているものと考えられる。また、この複合材料の系でもセメンタイトのピークが見られ、マトリックスがパーライトを含むことを示唆している。

(D') では Fe, WC の他にセメンタイトのピークが見られるだけで、 Cr_3C_2 および NbC を用いたときのような多数の生成物が観察されない。この系では、マトリックスの強化が成されておらず、かつ、比重差によって分散強化も前出の炭化物よりは劣る。

4. 結 言

以上、PPM 法により Fe-炭化物複合材料の作製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 Fe- Cr_3C_2 , Fe-NbC, Fe-WC 複合材料が作製でき、その曲げ強度は Fe- Cr_3C_2 系が最も高かった。

2) Fe- Cr_3C_2 および Fe-NbC 複合材料においては、Fe 単体の場合よりもある範囲で高い強度が得られ、これらの強度の発現としては、粒子分散による強化、固溶強化、内部応力の残留に伴う転移の増殖による強化等が考えられる。

3) 一方、WC を用いた複合材料の強度は上記の炭化物の場合に比して極端に弱く、これは密度差に起因するものと考えられ、金属マトリックスと密度の近似する炭化物を用いることにより Fe-NbC 系のような均一に分散した複合材料を作製することができる。

4) 現在、プラズマ溶射では多くの炭化物が表面被覆用に用いられており⁶⁾⁷⁾、また、溶射と圧延とを組み合わせサーメットなどの複合材を成形する技術も開発されている⁸⁾。しかし、溶射においては、被覆するのみであり、溶射と圧延との組合せ技術においては板材を成形し得るだけである。一方、本研究ではキャビティーの形状さえ変えればサーメットなどを用いて複雑形状の作製や、複合化する組合せを上手に選択してやればマトリックス単体では発現し得ない特性を有する材料を容易に作製することができる。以上のことから、溶接装置としての表面改質のみならず他方面への PPM 法の応用が期待できる。

おわりに、実験を遂行するにあたり便宜を図っていただいた東京大学生産技術研究所第 1 本間研究室、第 4 部大蔵研究室、大同特殊鋼(株)新素材研究所の関係各位に深謝します。また、実験に協力していただ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。

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, 7 (1988), p. 10
- 4) 理科年表 (東京天文台編纂) (1983), p. 472 [丸善]
- 5) 大同特殊鋼株式会社カタログ (PPW システムについて) (1987)
- 6) J. FAIRLIE: Plasma for Cutting, Welding, Coating, Welding Eng. (1962) 11, p. 44
- 7) 榛葉久吉, 荒木盈二, 原田基一訳: 超硬合金ならびにサーメットの原料 (1960), p. 222 [コロナ社]
- 8) A. SINGER: Metal Powder Report, No. 2 (1986), p. 109