

# プラズマ溶融法により作製した炭化物コバルト系合金複合材料の特性とそれによる立体物の創製

安 齋 正 博\*・中 川 威 雄\*

## The Fabrication of Co Alloy-carbide Composites and 3-dimensional Model Using Plasma Powder Melting Method

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 hardning. In this study, it is attempted to fabricate Co alloy (KCM-1)-carbide composite materials and 3-dimensional model using PPM method. The KCM-1 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 KCM-1-carbide composite materials.

The maximum bending strength of the composites reinforced with 20 wt% of  $Cr_3C_2$  particles was 1.18 GPa, and the strength value was low in comparison with 1.34 GPa of the product without reinforcing under similar preparation conditions. In KCM-1-NbC composites, the maximum bending strength of the composite reinforced with 20 wt% of NbC particles was 1.07 GPa, NbC particles were dispersed uniformly. In KCM-1-WC composites, the strength value of this composites remarkably low in comparison with other KCM-1-carbide composites, which was caused by difference of density between KCM-1 and WC. With increasing the content of carbide, the bending modulus of these composites decreased monotonously, and the hardness of these composites increased monotonously. It has succeeded in making 3-dimensional model of KCM-1-carbide composite using PPM apparatus. Plasma powder melting method will be used practically in the field of manufacturing of mold or mock up.

**Key words :** plasma powder melting method, KCM-1-carbide composites ; bending strength ; bending modulus ; 3-dimensional model.

## 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、プラズマを熱源として用い、肉盛溶接あるいは溶射する方法があるが、これらの目的は防食あるいは機能向上が主であり<sup>2)</sup>いずれの場合もプラズマの持つ熱集中性とコントロール性を利用している。プラズマ肉盛溶接は、すでに、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おり、自動車バルブのステライト肉盛等により成果を上げている<sup>3)</sup>。また、溶射の分野では、従来の表面改質以外に溶射と圧延とを組み合わせるサーメットなどの複合材を成形する技術も開発されており<sup>4)</sup>

今後の発展が期待されている。しかし、これらの成形技術で製造されるのは主に板材か板上への肉盛である。したがって、サーメットのような材料をプラズマ熱源を利用して溶融させることにより3次元形状のものを作製できれば、焼結法では得られない機能を有する金属-セラミックス複合材料の成形体が得られるものと考えられる。

そこで本研究では、プラズマ溶融法により金属-セラミックス複合材料の3次元成形体の製造を目的として、これらの基礎的実験として耐摩耗用金属として用いられるCo系合金(以下KCM-1と略記)をマトリックスとして用い、各種炭化物との複合材料(板材)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。また、これらの材料を用いて、実際に作製した3次元モデルの

平成元年6月型技術者会議'89にて一部発表 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)

2, 3の例についても併せて報告する。

## 2. 実験装置および実験方法

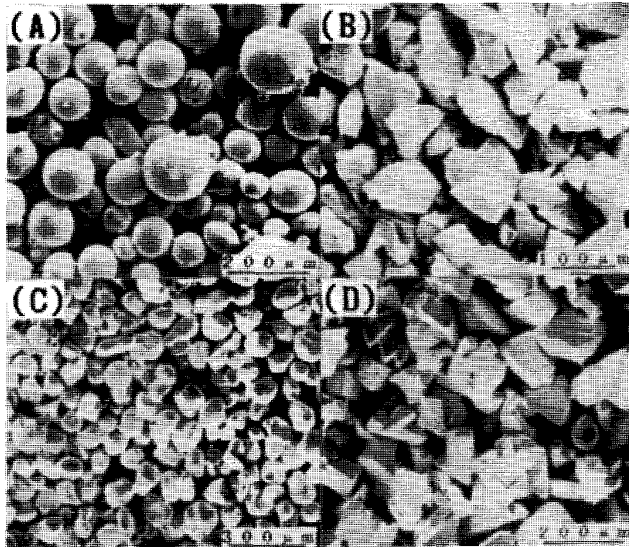
### 2.1 プラズマ溶融装置の構成<sup>5)</sup>

Fig. 1に、本実験で使用したプラズマ溶融装置の装置(大同特殊鋼株式会社製)の構成を示す。装置は、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却して行っている。

### 2.2 供試材料

Photo. 1に、本実験で用いたKCM-1粉および各種炭化物粉のSEM写真を示す。また、Table 1とTable 2にKCM-1粉の化学成分と特性を、Table 3に各種炭化



(A)KCM-1 (B)Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (C)NbC (D)WC

Photo. 1. SEM image of raw material powders.

Table 1. The chemical composition of KCM-1.

|        |           |
|--------|-----------|
| C (%)  | 0.15-0.35 |
| Si (%) | 0.90-1.30 |
| Mn (%) | 1.00      |
| P (%)  | 0.03      |
| S (%)  | 0.03      |
| Ni (%) | 2.50-3.50 |
| Cr (%) | 24.0-28.0 |
| Mo (%) | 5.00-6.00 |
| Co (%) | Bal.      |
| Fe (%) | 1.50      |

Table 2. Selected properties of KCM-1.

| Properties                            | Co alloy |
|---------------------------------------|----------|
| Apparent density (g/cm <sup>3</sup> ) | 4.9-5.0  |
| Melting point (°C)                    | >1270    |
| Fluidity (s/50 g)                     | 9.9-10.0 |

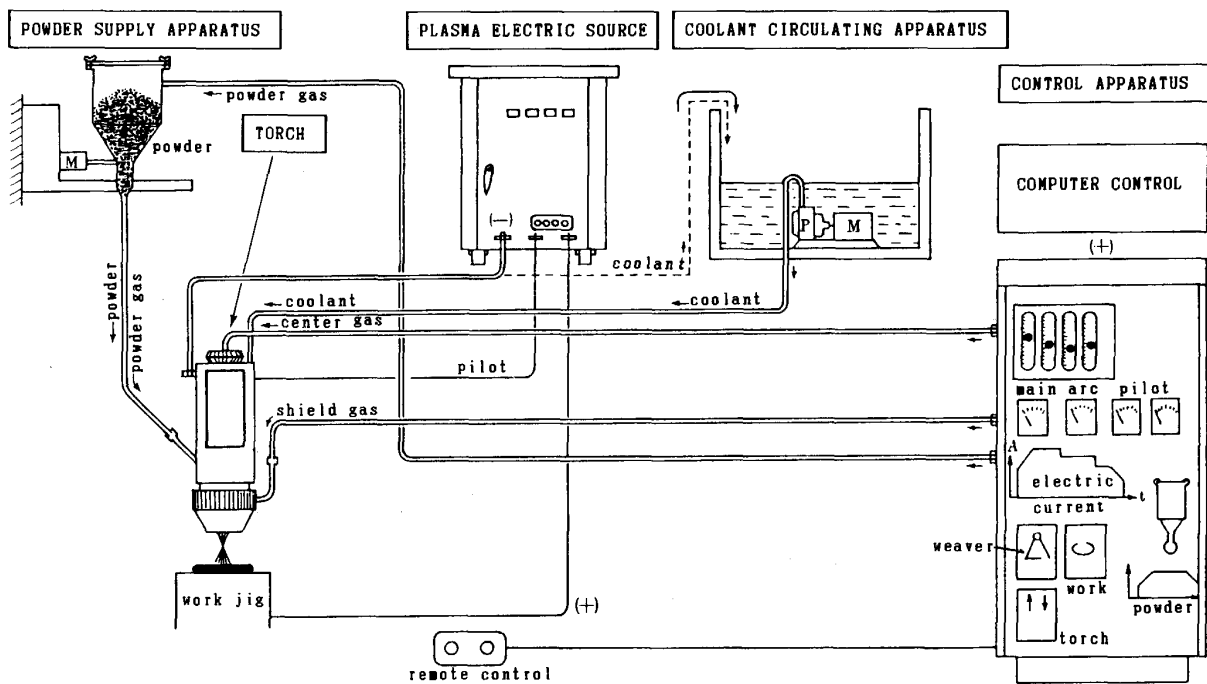


Fig. 1. The system of plasma powder melting apparatus.

Table 3. Selected properties of carbides.

| Properties                        | Carbide | Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> | NbC   | WC        |
|-----------------------------------|---------|--------------------------------|-------|-----------|
| Molecular weight                  |         | 108.1                          | 104.9 | 195.9     |
| Bonded carbon (%)                 |         | 13.34                          | 11.46 | 6.13      |
| Crystal system                    |         | Orthorhombic                   | NaCl  | Hexagonal |
| Melting point (°C)                |         | 1890                           | 3800  | 2700      |
| Density (g/cm <sup>3</sup> )      |         | 6.7                            | 7.86  | 15.8      |
| Hardness HV (kg/mm <sup>2</sup> ) |         | 1300                           | 2400  | 2400      |

物の特性をそれぞれ示す。一般に、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、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。それぞれのパウダーの形状は、KCM-1 が球状、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 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、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 0.5 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流し込んで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て、さらに #1500 のサンドペーパーにて仕上げ、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、 $\rho_A$  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。

2.5 硬さ試験

硬さ試験は、マイクロビッカース硬さ試験を行った。

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、それを光学顕微鏡で観察した。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 3次元モデルの創製

上記装置を用いての3次元成形体の製造方法は二とおりある。まず一つは、Fig. 1 の治具上に溶接ビードを形成する際に、治具の下に可動装置を組み込んで順次ビードを積層させる方法である。この際トーチは上下方向にのみ移動させる。もう一つの方法は、治具の代わりにグラフィットキャビティーを作製しておき、このキャビティー中に溶融したパウダーを充填させ、冷却後キャビティーから取り出して成形体を得る。この場合トーチは、左右方向に移動した後上方向に移動させ、溶融パウダーがキャビティー中に充填されるまでこれを繰り返す。いずれの場合も、従来の鋳造法では考えられなかった金属-セラミックス成形体を溶融法により作製し、最終製品に近い形状が得られるので後加工が大幅に削減できる。

3. 実験結果および考察

3.1 KCM-1-炭化物複合材料の諸特性

Fig. 2 に、KCM-1 と各種炭化物との複合材料の曲げ

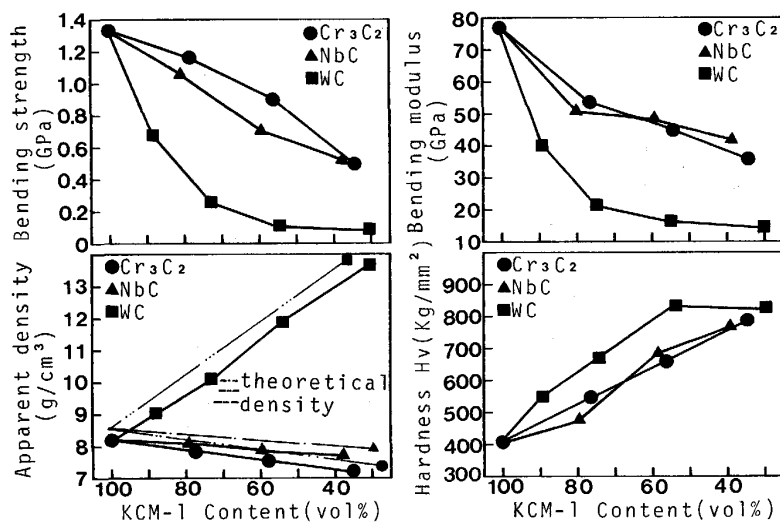


Fig. 2. Bending strength, bending modulus, apparent density and hardness (HV) of KCM-1-carbides composites as a function of KCM-1 content.

Table 4. The experimental conditions.

| Item            | Data     |
|-----------------|----------|
| Plasma current  | 100 A    |
| Shield gas      | 10 l/min |
| Plasma gas } Ar | 1 l/min  |
| Powder gas      | 2 l/min  |
| Powder supply   | 30 g/min |

強度、曲げ弾性率、見掛け密度および硬さに及ぼす KCM-1 含有率の影響を示す。その際の実験条件を Table 4 に示す。これらの実験条件は、予備実験の結果最良であったもので以下の実験においてもこれにしたがった。

KCM-1 単体の曲げ強度は 1.34 GPa を示し、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 、NbC を複合化した場合の曲げ強度は、KCM-1 量の減少に伴い直線的に減少する。曲げ弾性率も、曲げ強度の場合と同様に KCM-1 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、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$  あるいは NbC を KCM-1 中に分散することにより曲げ強度および曲げ弾性率は向上せず、炭化物量を増大させれば脆性を増すということである。これらの系では KCM-1 単体の強度が高く、Fe あるいは Ni をマトリックスに用いた場合のような炭化物の複合化による強度のピークが観察されない<sup>6)7)</sup>。

KCM-1 粉は Mo をはじめとする高融点材料を多く含有しており、これらがマトリックス中に分散され、この合金単体を強化している一因でもある。したがって、このマトリックス中にさらに炭化物粒子を複合化しても分散強化の効果は小さく、KCM-1 マトリックスではむしろ炭化物粒子は介在物として存在し、強度向上に対する寄与は少ないと言える。この系での炭化物粒子の複合化による強度のピークが得られなかったのは上記の原因によるものと考えられる。

一方、WC を複合化した場合は、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 、NbC に比して強度、弾性率とも低い。これは、WC の密度が  $15.8 \text{ g/cm}^3$  と大きく KCM-1 のその約二倍あり、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。さらに WC 自体の形状がエッジを有していることから、これによる応力集中等も強度低下をもたらすものと考えられる。

見掛け密度は、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 、NbC を複合化した場合、KCM-1 量の減少に伴い低下している。 $\text{Cr}_3\text{C}_2$  の密度は  $6.7 \text{ g/cm}^3$ 、NbC の密度は  $7.86 \text{ g/cm}^3$  であり、KCM-1 の密度は約  $8.4 \text{ g/cm}^3$  であるから当然これらの炭化物量が増加すれば密度は低下する。KCM-1 単体の密度は、

$8.15 \text{ g/cm}^3$  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エーしているの一応考えなくても良いであろう。また、複合化させる炭化物量を増加させると理論密度よりさらにずれてくる。これは、KCM-1 と炭化物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る。すなわち、界面が多く生成されれば、この両者間に不整合な部分が存在する割合が増加するため空孔やポイドが発生しやすいと認められる。

WC の場合、KCM-1 量の減少に伴い見掛け密度は増大している。WC の密度は  $15.8 \text{ g/cm}^3$  であるから当然 WC 量が増加すれば密度は増大する。また、理論密度からのずれも前出炭化物の場合と同様に説明できるが、特にこの系では、マトリックスとの密度差が大きいので不均一な分散もこのことに影響を与えるものと考えられる。

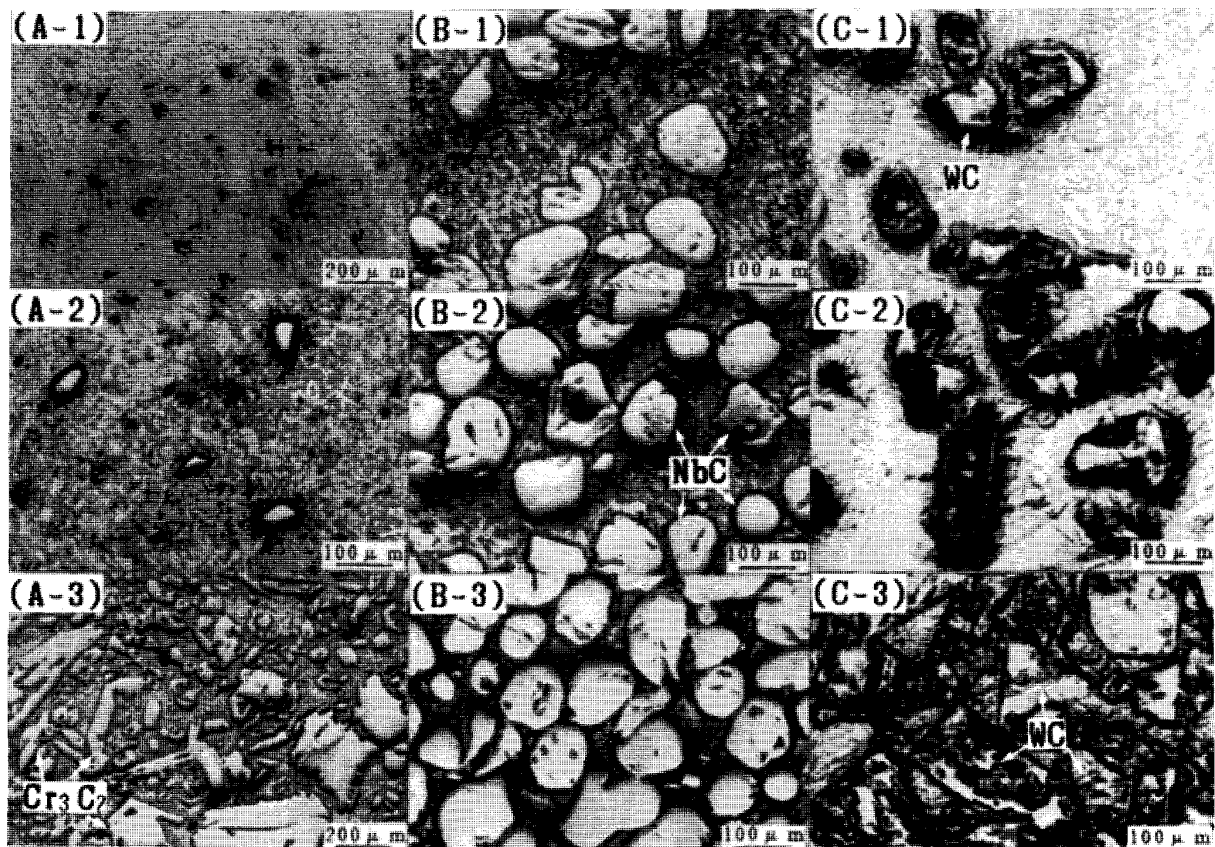
硬さは、いずれの炭化物を複合化した場合でも KCM-1 量の低下に伴い直線的に増大している。硬さは材料の塑性変形量の違いに起因するので、炭化物のような硬い材料の含有量が増大すればそれに比例して増加する。

$\text{Cr}_3\text{C}_2$  と NbC を複合化した場合の硬さはほとんど同レベルである。NbC の硬さが  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  のその約二倍のオーダーであるので KCM-1-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、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$  が多量にマトリックス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しているものと考えられる。WC を複合化した場合も、KCM-1 量の低下に伴い増大しているが、WC 70% で硬さが低下しており、これは、前述したように密度差による WC の不均一な分散に起因していると考えられる。

例えば、 $\text{Cr}_3\text{C}_2$  20 wt% の場合、曲げ強度は 1.35 GPa から 1.18 GPa へ 12% 減少しているが、HV 硬さは  $400 \text{ kg/mm}^2$  から  $550 \text{ kg/mm}^2$  へと 27% 増加している。したがって、強度に比して硬さが要求されるような材料へは十分に適用できるものと思われる。このように、種々の特性を考慮して材料を設計することにより本方法がさらに他方面に応用できるものと考えられる。

### 3.2 KCM-1-炭化物複合材料の断面および破断面観察

Photo. 2 に、KCM-1-炭化物複合材料の断面の光学顕微鏡写真を示す。それぞれの試料は、(A) が KCM-1- $\text{Cr}_3\text{C}_2$  系、(B) が KCM-1-NbC 系、(C) が KCM-



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

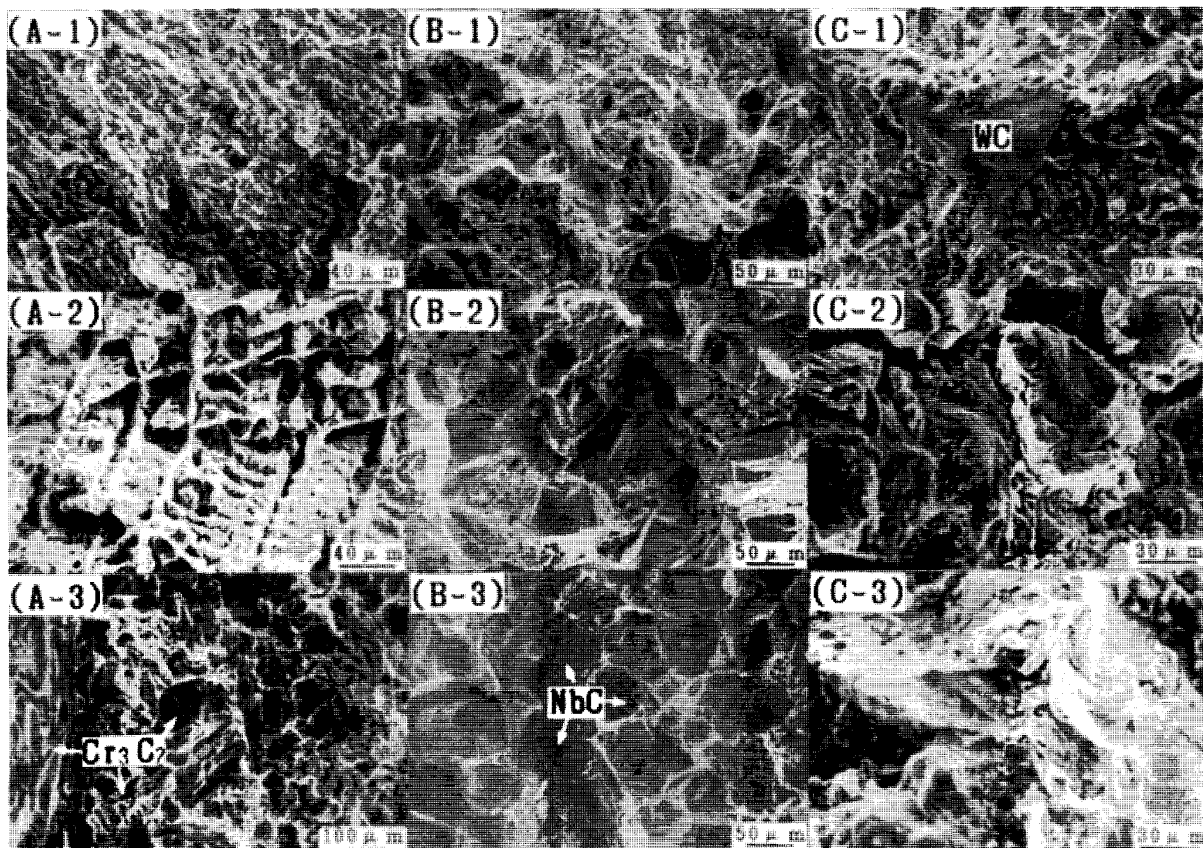
Photo. 2. Microstructures of KCM-1-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (A), KCM-1-NbC (B), KCM-1-WC (C) composites.

1-WC系である。各 KCM-1 の重量率は (A-1): 100%, (A-2): 80%, (A-3): 40%, (B-1): 80%, (B-2): 60%, (B-3): 40%, (C-1): 80%, (C-2): 60%, (C-3): 20% である。

KCM-1 が 100% の場合は (A-1) に示すような組織を呈している。一方、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> を 20 wt% 複合化した際の (A-2) 試料の組織は観察される Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 量が少なくマトリックス組織が (A-1) の場合とは異なっている。(A-3) の場合は、多量の Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> が分散しているが、その形状、大きさは複合化前には整粒しているにもかかわらず一様ではない。このことは、溶融中に Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> がマトリックス中に固溶したり、分解および合体していることを示唆している。(B-1) においても、KCM-1 100% の場合のマトリックスとは組織が変化している。(B-2), (B-3) 試料の断面では、NbC 量が多いにもかかわらず NbC が均一に分散している。(C) においては、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, NbC を複合化した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、密度差による WC の不均一な分布状態、WC 粒子が鋭いエッジを有するためのエッ

ジ部分への応力集中、界面での整合性の悪さ等に起因するものと考えられる。

Photo. 3 に、KCM-1-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 KCM-1-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 系、(B) が KCM-1-NbC 系、(C) が KCM-1-WC 系である。それぞれの KCM-1 の重量率は (A-1): 100%, (A-2): 80%, (A-3): 40%, (B-1): 80%, (B-2): 60%, (B-3): 40%, (C-1): 80%, (C-2): 60%, (C-3): 20% である。(A-2) の破断面は網目状を呈しており、この材料の強度が複合材料の中では最も高く、この強度の発現は組織の変化に大きな影響を受けていると考えられる。それ以上に Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 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。これは曲げ強度、曲げ弾性率および硬さ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 のバルク自体が破断しており、KCM-1 と NbC の密着性が良好であることを示している。特にこの系では、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, WC に比していずれの混合比においても均一に分散し



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

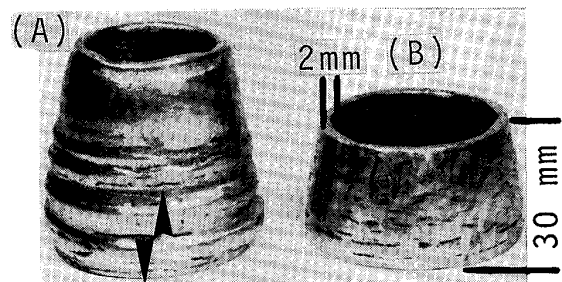
Photo. 3. Fracture surfaces of KCM-1- $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (A), KCM-1-NbC (B), KCM-1-WC (C) composites.

ており、これは KCM-1 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。

### 3.3 KCM-1-炭化物複合材料の3次元モデルの創製

前項までの実験結果では、KCM-1 をマトリックスとして用いた場合、複合化する炭化物量がマトリックスより相対的に多くなるといずれの炭化物を複合化しても曲げ強度、曲げ弾性率ともマトリックス単体の場合よりも低下するが、硬度は飛躍的に向上する。したがって、これらの系で3次元形状を作製する場合、耐摩耗性が要求される機械部品、強度があまり要求されない Mock-up (実物大模型)あるいは金型の新たな作製方法等多くの応用が期待できる。

Photo. 4 に、KCM-1- $\text{Cr}_3\text{C}_2$  および KCM-1-NbC の系で作製した3次元モデルの写真を示す。(A)の↓方向は KCM-1: 100%, ↑方向は  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ : 50 wt%, (B)は NbC: 50 wt% の試料である。これらは、Fig. 1 中の治具のところに回転テーブルをセットして、このテーブル上に溶融ビードを積層させ、プラズマトーチを上方向に



(A)KCM-1-50wt% $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (B)KCM-1-50wt%NbC

Photo. 4. The 3-dimensional models fabricated by bead laminating method using plasma powder melting apparatus.

移動させるとともに中心方向に向けて移動させて作製したものである。作製時間は(A)で約 10 min, (B)で約 5 min を要し、その厚さは約 2.5 mm である。溶接の場合は母材との濡れ性が良くなければならないが、このような3次元形状を作製する場合は濡れ性が良すぎるとビードを積層することが困難である。ここでは炭化物を複合化することにより一定の厚さに保ちながらビードを

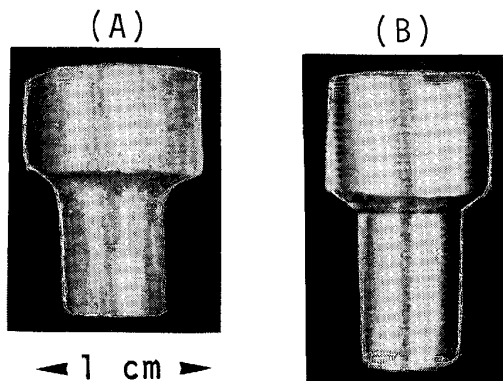
(A)Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 100% (B)KCM-1-60wt%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

Photo. 5. The 3-dimensional models fabricated by melt powder filling method using plasma powder melting apparatus.

積層させることに成功している。特に、(A)の試料では KCM-1 : 100% と Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> : 50 wt% を接合しており、このことは金属とセラミックスの接合、傾斜機能材料での本法による 3 次元モデル作製の可能性を示唆している。

Photo. 5 に、ビードを積層せず溶融したパウダーをグラファイトキャビティー中に充填して作製したボルト状の立体モデルを示す。この場合、プラズマトーチは左右に数 cm 往復運動させ、それと同時にキャビティー中の充填量に伴い上方方向に移動させる。(A)は Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> : 100%, (B)は Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> を 60 wt% 複合化した場合である。炭化物 100% の場合でも容易に図のような形状が作製できることが判明した。このように、プラズマトーチを移動させることにより容易に種々の形状が作製でき、焼結法でのみ作製可能であったものが溶融法でも作製できることが判明した。さらに、プラズマトーチの移動をコンピューターあるいはロボット等で制御することにより高精度の 3 次元モデルの作製が考えられ、今後の課題である。

#### 4. 結 言

プラズマ溶融法による KCM-1-炭化物複合材料の作

製とその特性およびそれによる 3 次元モデルの創製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) プラズマ溶融法により KCM-1-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, KCM-1-NbC, KCM-1-WC 複合材料が作製でき、その曲げ強度は KCM-1 単体が最も高く 1.34 GPa を得、複合材の中では KCM-1-20 wt% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> が最も高く 1.18 GPa を得た。

2) いずれの系においても、複合化した炭化物量に比例して曲げ強度、曲げ弾性率とも直線的に低下する。

一方、硬さはいずれの系においても、複合化した炭化物量に比例して直線的に増大する。

3) したがって、このような系を硬化肉盛以外の材料として用いる場合は、強度の低下を考慮して優位な特性を活かすような材料設計が必要になってくる。

4) 従来、焼結法でしか作製できなかった 3 次元形状のものが、プラズマトーチを移動させることにより、ビードを積層させる方法あるいは溶融パウダーをキャビティー中に充填させる方法で容易に作製できることが判明し、プラズマ溶融法が溶接装置としての表面改質のみならず他方面へ応用可能であることが示唆された。

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大同特殊鋼株式会社新素材研究所、東京大学生産技術研究所第 4 部大蔵研究室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元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) 溶射ハンドブック (日本溶射協会編) (1986), p. 185 [新技術開発センター]
- 3) 加藤哲男, 竹内宥公: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 47
- 4) A. SINGER: Metal Powder Report, No. 2 (1986), p. 109
- 5) 竹内宥公, 加藤喜久: 素形材, **7** (1988), p. 10
- 6) 安齋正博, 中川威雄: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 57
- 7) 安齋正博, 中川威雄: 生産研究, **41** (1989), p. 609