インフィルトレーション法により製造した Cr₃C₂-TiC-Ni サーマットについて*

門 間 改 三** 須 藤 一**

Kaizô Monma and Hajime Sutô : Properties of Cr₃C₂-TiC-Ni Cermet Prepared by Infiltration.

This paper describes the testing results of Cr₃C₂-TiC-Ni cermet prepared by the infiltration method. The cermet was prepared by mixing and compacting carbide powders and subsequently infiltrating with Ni alloy containing 35% Cr₃C₂ at 1,280°C for 20 min in vacuum. The best of cermets is TiC (10~20%)-Cr₃C₂-Ni alloy, which has a 100-hr transverse rupture strength of 89kg/mm² at 850°C, and this value exceeds that of TiC-Ni cermet (67kg/mm²). In respect of oxidation resistance also, this material is very superior.

(Received September 10, 1959)

I. 緒 言

各種サーマットのうち TiC 基サーマットに関しては多くの研究があつて、その機械的性質の優秀性が認められており、また Cr₃C₂-Ni サーマットはとくに耐蝕耐酸化性が優れており、一名超硬ステンレスと称せられることは周知のとおりである。著者らもこれまで主に Cr₃C₂ 系サーマットの研究を行つてきたが⁽¹⁾、それによると Cr₃C₂ 系サーマットの抗折力は室温で TiC 基サーマットの約 3/5 で劣るが、900° になつてもあまり劣化しないのに対して、TiC 基サーマットは室温抗折力の 1/2 以下になる。この点から Cr₃C₂-TiC-Ni サーマットを製造したならば、TiC /Cr₃C₂ 比のあるところで両サーマットの特長がそれぞれ発揮されて最も優れたものが得られるに違いないと考えて、これを実験することとした。Cr₃C₂-TiC-Ni サーマットについてはすでに報告もあるが、それらはすべて Cr₃C₂ 配合率が 3~15% 程度の TiC 基サーマットである。これに対して著者らは TiC 10~30% を補助炭化物として加えた Cr₃C₂ 基サーマットの研究に主力を注いだ。今回はサーマット製造法としてとくにインフィルトレーション法 (Infiltration) を採用した。従来あまり用いられないこの方法を選んだのは次の理由による。すなわち今後サーマットの研究が進むとともに、配合される金属はこれまでの純金属から次第に耐熱性合金へと改良が加えられるものと思われる。ところが通常の焼結法によると、まずこれら合金の微細粉末を製造しなければならないが、これは一般に非常に困難なことであり、さらにこれら合金粉末は焼結過程に酸化され易く、このことはサーマットの強度を損う原因となる。このインフィルトレーション法は合金粉末を製造する必要もなく、また炭化物 skeleton に清浄な熔融金属が毛管現象により吸い込まれることによつてサーマットが製造されるのであるから、性能の優れたものが得やすい。このため将来インフィルトレーション法は急速に発展

すると考えられるので、この方面の技術的開発の一資料を得るため、この方法をとくに選んだのである。

II. 実験方法

1. 試料の製作

用いた TiC は市販品であり、全 C は 19.04%，遊離 C は 0.06%，粒度 10 μ 以下のものである。Cr₃C₂ 粉末は市販電解 Cr 粉末 (Cr>99%，-200 mesh) と炭素黒を混合、加圧成型 (2 ton・cm⁻²)、真空加熱 (1350°、35min) により炭化物とし、ステライト内張り乳鉢中で粉碎して -300mesh としたものである。この粉末の全 C は約 12.5% であつて、この値は Cr₃C₂ 組成 (13.4%) より少いが、これは遊離 C の残存を防ぐためである。実験の一部に Cr₇C₃ 粉末も用いたが、この製造も前記 Cr₃C₂ 粉末を得る方法と同一であり、その全 C は約 9.5% であつた。これら炭化物粉末を単独または所定比に混合し、5×10×60 mm³、約 12 g の加圧成型体 (成型圧 2 ton・cm⁻²) としてこれを skeleton とした。

次に infiltrant について述べる。溶融 Ni 中における Cr₃C₂ の溶解度は相当大であるため、Cr₃C₂ 系サーマット製造には純 Ni を infiltrant として使用することは出来ない。予備実験によると、共晶組成に近い 35% Cr₃C₂-Ni 合金が適当であつたので、電解 Ni、電解 Cr (99.8%)、炭素黒を原料として高周波炉により溶製し、上記組成の合金を得てこれを infiltrant とした。ただし TiC-Ni サーマットの場合には純 Ni を infiltrant として用いた。

かくして用意した infiltrant 約 10 g、skeleton 約 12 g をタンマン管中に重ね合わせて納め、これを真空 Mo 炉中で所定温度、所定時間加熱してサーマットとし、これを 4×8×50 mm³ に研削し、さらにその底面および側面を試験後直ちにバフ研摩だけで顕微鏡観察のできるようエメリー紙 0-6 番まで研摩して衝撃試験に供した。

2. 試験装置および方法

衝撃試験機は小型シャルピー式であつて、槌重心と回転中心の距離は 38 cm、槌の重量 1 kg、容量 0.180 kgm で

** 東北大学工学部金属工学科

* 1959 年 4 月本会東京大会に発表

(1) 門間、他：1955, 56, 57 年 4 月本会東京大会で発表。

あつて、標点距離は 40 mm である。試料寸法は前記のとおりであり、今回の試験はすべて室温で行つたが 800° 程

をみたものである。60 分間保持では組織の粗大化のため強度の低下が甚だしく、10~20 分程度が適当と思われる。

したがつて爾後とくにことわらない限り 1280° 、20 分を基準製造条件と定めた。

Table 2 は各種配合比の $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-TiC}$ skeleton に 35% $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$ infiltrant を吸い込ませたときの機械的性質を比較したものであつて、10~30 % $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2$ skeleton を使用したものが最良の結果を示している。

Table 3 は各種配合比の $\text{Cr}_7\text{C}_3\text{-TiC}$ skeleton に 35 % $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$ infiltrant を吸い込ませた場合の機械的性質を示したものである。この材料の特長は抗折力が室温と 800° で大差のない点であるが、 Cr_3C_2 基サーメットに比較して低い値を示しており、 Cr_3C_2 系サーメット中に Cr_7C_3 の混入量が増すことは望ましくないと思われる。

以上の実験結果に基づいて **Table 4** に示した 6 種を選んで高温長時間抗折試験を行つた。まず Cr_3C_2 系サーメット 4 種について、 800° 、200 時

間までの試験を行つたところ **Fig.2** のごとく、 TiC % の

Fig.1 Testing machine for transvers rupture strength.
1,dial gauge 2,bellows 3,furnace 4,cooler 5,graphite
6,super alloy 7,cermet 8,test piece

度で試験をしてもその値はあまり変らなかつた。

衝撃試験により 2 分された試料を、それぞれ $4 \times 8 \times 24 \text{ mm}^3$ にそろえて抗折試験に供した。短時間試験の場合は標点距離 20 mm の高速度鋼製治具を用い、空気中において室温および 800° で試験を行つた。

高温長時間抗折破壊試験は **Fig.1** に示した装置で行つた。試料寸法は抗折試験と同一であり、治具のうち加熱される部分は超合金、サーメット、黒鉛を用い、試験中の変形を防ぐべく心がけた。試験温度は 800° および 850° であり、 $\pm 3^\circ$ 以内に調節した。測定雰囲気はすべて Ar である。

試験片の撓みは外部で精度 2μ のダイヤルゲージで観測したが、室温の変動などにより若干の誤差はまぬがれないので、変形速度の定量的測定は行わず参考程度に止めた。試験後試料の破面を衝き合せて試料上面における撓み量を顕微鏡により測定した。耐酸化試験は $4 \times 8 \times 10 \text{ mm}^3$ の試料を用い、空気中において 1000° 、100 hr まで測定した。

III. 実験結果

Table 1 は Cr_3C_2 skeleton に 35% $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$ infil-

Table 1 Effects of the dipping time at 1280° on mechanical properties of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$ cermet.

Time (min.)	Hardness (H_{RA})	Impact value (kg m/mm ²)	Transvers rupture str. (kg/mm ²)	
			Room tmep.	800°C
5	81.7	4.7	106	54
10	81.3	4.1	97	75
30	81.3	8.0	108	95
60	81.6	—	59	—

trant を、infiltrant の融点よりわずかに高い 1280° で吸い込ませた場合の機械的性質におよぼす浸漬時間の影響

Table 2 Mechanical properties of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-TiC-Ni}$ cermets (1280° 10 min).

TiC in skeleton (%)	Hardness (H_{RA})	Impact value (kg m/mm ²)	Transvers rupture strength (kg/mm ²)	
			Room temp.	800°
0	81.3	4.7	97	54
10	83.5	7.6	117	99
10*	87.0	5.9	92	87
10**	85.3	6.3	87	87
20	84.4	6.7	117	111
30	84.8	7.4	103	89
40	88.3	—	88	90
50	87.8	4.9	72	90
60	88.1	6.0	88	—
70	86.2	5.8	100	61
80	82.8	7.3	85	—
90	89.3	6.8	99	67
100	86.7	6.3	90	67

* hold for 30 min. ** hold for 60 min.

Table 3 Mechanical properties of ($\text{Cr}_7\text{C}_3\text{-TiC}$) skeleton - (35% $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$) infiltrant-cermets (heated for 10 min).

TiC in skeleton (%)	Heating temp. ($^\circ\text{C}$)	Hardness (H_{RA})	Imp. value (kgm/mm ²)	Trans. rup. str. (kg/mm ²)	
				R.T.	800°
0	1280	83.3	4.0	68	61
10	1280	86.0	4.4	55	55
20	1290	83.0	6.4	78	—
30	1290	82.0	8.4	87	96
40	1300	87.8	4.0	85	—
50	1300	85.3	5.0	88	61
60	1300	86.7	5.7	71	—
70	1300	85.5	6.5	94	71
80	1300	90.6	5.6	46	—
90	1300	85.0	8.6	94	64

低い試料では負荷と殆んど同時に破断するか、あるいは 200 時間に到るも破断しないかのいずれかであつて、 800°

においては本系の応力-破壊時間曲線が時間軸に殆んど水平であることを示すものと思われる。しかし、800° 程度

Table 4 Cermet type specification for stress rupture tests.

Type	Skeleton	Infiltrant	Making condition	Ni % in cermet
A	Cr ₃ C ₂	35% Cr ₃ C ₂ -Ni	1280°×15 min	25±1.5
B	Cr ₃ C ₂ -10% TiC	〃	〃	
C	Cr ₃ C ₂ -20% TiC	〃	〃	
D	Cr ₃ C ₂ -30% TiC	〃	〃	
E	TiC	Ni	1470°×1 min	29±2
E'	〃	〃	1600°×10 min

Fig.2 Rupture test at 800°.

△...type A, ×...type B, ●...type C

な傾向が得られなかった。

これに対して 850° での試験では Fig.3 にみるごとく、各試料間に明瞭な相違が認められた。すなわち A 試料の短

Fig.3 Stress versus rupture-time curves at 850°.

時間値は 80 kg・mm⁻² であまり大ではないが、長時間特性は非常に優れている。これに TiC を配合すると短時間

Table 5 Mechanical properties of Cr₃C₂-TiC-Ni- and TiC-Ni-cermets.

Type	Impact Value* (kg m/mm ²)	100hr-ruptur str. at 850° (kg/mm ²)	100 hr-rup.-str. at 850° per Sp.gr.	Deflection** (mm)	Weight increase*** (g/m ²)
A	4.6	75	10.3	0.1±0.05	7
B	5.8	79	11.3	0.5±0.1	9
C	6.3	89	13.1	0.5±0.1	10
D	5.0	85	12.7	0.4±0.1	22
E	12.8	67	12.0	0.6±0.1	1300
E'	13.5	46	8.3	0.4±0.1	—

* mean values of about 10 pieces at room temperature.

** for specimens ruptured after bending stress for 100 hr at 850°.

*** oxidizing by 100 hr heat in air at 1000°.

値は 20% TiC (C 試料) で最高となり、それ以上 TiC を加えたものでは低下する。TiC-Ni サーメット (E, E' 試料) の値は一層低い。850° における応力-破壊時間曲線

は TiC の添加量の増加とともに次第に急となるが、TiC 20% 以上では TiC-Ni サーメット (E) と同程度の一定勾配を示すようになることは興味深い。Fig.4 は撓み (ダイヤルゲージの読み) - 時間曲線の数例を示したものである。この結果から判るように、Cr₃C₂ 系サーメットは破壊強度が大きいだけでなく、変形速度が小さい点でも TiC-Ni サーメットに優るものである。なお Fig.4 から明らかな通り、低荷重長時間破壊したものの破壊時の変形量が大きい。Table 5 はこれらの試験結果を総合したものである。この結果の示すとおり、Cr₃C₂ 系サーメットの室温衝撃値は TiC-Ni サーメットの約 1/3 であるが、850°、

Fig.4 Creep curves at 850°.

100 hr 破壊応力では著しく優れている。またこの値をそれぞれの比重で割った値 (比 100hr 破壊強度) の点でも TiC-Ni サーメットと同等である。

このように Cr₃C₂ 系サーメットの高温機械的性質は TiC 基サーメットに比較して優るとも劣らないものであるが、最大の特長は耐酸化性が良好である点である。すでに Cr₃C₂-Ni サーメットの 1000° 空気中における酸化増量は TiC-Ni サーメットの 1/100~1/200 程度であるとの報告がある⁽²⁾。Table 5 は著者らが A~E 試料について、1000° 空気中における耐酸化性の試験をした結果で、Cr₃C₂ 系サーメットの酸化増量は TiC-Ni サーメットに比較して著しく小さいことを示している。各試料とも主要成分の一つである C が酸化により CO₂ として逸散するため、

酸化増量法による耐酸化性試験は適当でないが、しかしこ

(2) J. Hinnüber u. O. Rüdiger: Arch. Eisenhütt., 24 (1953), 267.

の結果は Cr_3C_2 系サーメットが TiC-Ni サーメットに比較して、圧倒的に優れていることを示している。

Photo.1 Type A specimen ($\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$) before creep test.

Photo.2 Type C specimen ((20% $\text{TiC} + \text{Cr}_3\text{C}_2$) skeleton-(35% $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$) infiltrant).

Photo.3 Type E specimen (TiC-Ni).

思われる微細粒子が多数認められること、およびその附近の炭化物は村上試薬を用いた検鏡により、部分的に Cr_7C_3 への変化が認められることである。

Photo.5 は A 試料を 850° において、 71.5 kg/mm^2 の曲げ応力を 167 時間加えた場合、試料の底面 (a) および上面 (b) に近い部分の組織を示したものであるが、引張り応力の最も強くかかる底面附近の炭化物中に前述同様の C

最後に本系サーメットの顕微鏡組織について述べる。**Photo.1** は A 試料、**Photo.2** は C 試料、**Photo.3** は E 試料の組織を示したものである。A 試料と C 試料を比較すると Cr_3C_2 粒度の差が明らかに認められるが、これは **Photo.4** にみるごとく Cr_3C_2 の粒成長が TiC 粒により阻止されたためと思われる。

Photo.4 で斜めに黒く走る線は $850^\circ, 218 \text{ hr}$, 76 kg/mm^2 の曲げ応力により進行しつつあるクラックの先端附近を示したものである。ここで興味ある事実はクラックの両側の Cr 炭化物中に C 粒と

粒と推定される微細析出粒子が多く認められる。このような粒子は **Photo.1** には殆んど認められず試験初期には存在しなかつたものであり、

長時間の加熱と強い引張り応力との両作用によつて $\text{Cr}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{C}$ の分解が促進され進行したものと考えられる。ここに使用した炭化物は Cr_3C_2 の理論組成よりも低 C の 12.5% C であり、すでに報告されている Ni-Cr-C 3 元状態図⁽³⁾によれば A 試料中には C が析出しないことになっている。しかし以上の事実からみると、高温である応力のもとに長時間保持する場合には上記のような変化が進行するものと考えなくてはならない。

なお本系サーメットの破壊の様相は真に興味あるものであり、著者らはその機構について考察を行っているが、この点については近く本誌に発表する予定である。

IV. 実験結果の考察

Cr_3C_2 基サーメットは TiC 基サーメットに比較して常温抗折力および衝撃値が低い、この理由は写真にみるとお

Photo.4 Type B specimen ((10% $\text{TiC} - \text{Cr}_3\text{C}_2$) skeleton-(35% $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$) infiltrant) after creep-rupture test.

Photo.5 Type A specimen ($\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni}$) after creep test. (a) tension side

(b) compression side. ($\times 280$)

(3) W. Köster u. S. Kabermann: Arch. Eisenhütt., 26 (1955), 627.

り Cr_3C_2 粒が粗大であること、および Ni による Cr_3C_2 粒の包囲(Ni skeleton)が完全でなく、脆い Cr_3C_2 skeleton のみが非常に発達していることによると考えられる。これに対して高温長時間抗折試験の場合には、 Cr_3C_2 基サメットは TiC 基サメットに較べてはるかに優れている。この理由は塑性流動抵抗が大である Cr_3C_2 skeleton によりクリープが阻止されるためと考えられる。しかし、 Cr_3C_2 は熔融 Ni 中に多量溶解し⁽³⁾、冷却過程に未溶解炭化物中に再晶出してくるので、 Cr_3C_2 -Ni サメットにおける Cr_3C_2 結晶粒の粗大化は不可避免のものであろう。この点の改良法としては TiC を 10~20% 配合すると、粗大化は幾分阻止されて強度の上昇を示すものと思われる。また TiC 配合比を増すと次第に TiC-Ni サメットの組織に近ずき、高温強度の劣化を示すものであろう。

V. 結 言

以上得られた結果を要約すれば次の通りである。

(1) 溶解度の大きい Cr_3C_2 -Ni 系のごとき場合でも、共晶組成に近い (35% Cr_3C_2 -Ni) infiltrant を使用することにより、インフィルトレーションによつてサメットを製造し得た。

(2) 10~20% TiC を含有する Cr_3C_2 -TiC-Ni サメットは本実験中最高の強度を示し、TiC-Ni サメットに優る高温特性を示した。

(3) この場合、TiC により Cr_3C_2 結晶粒の粗大化が幾分阻止されている。

(4) Cr_3C_2 は Ni 中において不安定であり、とくに引張応力のもとで高温長時間の加熱により、 $\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{C}$ に分解する傾向がある。

最後に本実験を当時卒業研究として協力された現神戸製鋼所、栗木義光、酒巻四郎両工学氏の労を感謝する。