研 究

耐酸化性タングステン焼結体について (第2報)*

伊藤 普**・福永 寛喜**・中山 勝***

Hiroshi Itô, and Hiroki Fukunaga and Masaru Nakayama: The Properties of Oxidation-Resisting Tungsten Sintered Compact. (Part 2)

Tungsten-chromium sintered compacts were hot-pressed at 1450°C for 30 min in graphite moulds. Mechanical properties and high-temperature oxidation resistance of sintered compacts were tested. And also the improvement of oxidation resistance by small additions of Al and Si was tested.

Results obtained are summarized as follows.

- (1) The density of the hot-pressed specimens were more than 95 % of the theoretical value.
- (2) The hardness of the sintered compacts was HRC 56.6~63.0, higher than the hardness of tungsten.
- (3) Transverse rupture strengths of 30~40 kg/mm² were obtained.
- (4) The addition of Cr (>30 wt %) was found to improve the oxidation resistance.
- (5) (W-30 Cr)-Si alloy was suitable for tungsten-base high temperature materials.

(Received December 9, 1969)

I 緒 言

高温におけるタングステンの耐酸化性を改善するために、G. M. Andes らの研究¹⁾を参考に W-Cr 系焼結体の検討を行なった。前報²⁾では少量の Pd を添加し、成形後真空焼結を行なうことにより W-Cr 焼結体を得、それらの諸特性について述べた。この場合 Cr 20 % において特に良好な高温耐酸化性が得られたが、Pd 添加による W-Cr の焼結では、Cr % が多くなるにつれて焼結性が悪くなり、酸化試験においてもそれらの影響が出ているものと考えられる。本論文では W-Cr 焼結体を高温圧縮法により製作し、焼結密度を高めて良好な試料について酸化試験を行なった。

ある金属 A に、これより酸化性の大なる金属 B が添加されれば、B が少量の場合には A の酸化物中に B の酸化物が介在して酸化膜が緻密になる結果、耐熱性を増すと言われており³⁾、たとえば武井らの研究⁴⁾では 80 Ni-20 Cr 合金へ 1 % の Al の添加により、酸化速度を低下させ、酸化膜の密着性を良くして耐酸化性を向上させている。

本論文においても上記の観点から、第三元素として Al, Si を添加した W-Cr 焼結体を高温圧縮法により製作し、その耐酸化性その他の諸性質について調査した。

II 試料および実験方法

II-1 試 料

実験に供した W-Cr 系、W-Cr-Al 系および W-Cr-

Si 系の試料の組成を Table 1~3 に示す。使用した W 粉末の粒度は平均粒子径 0.44 μ (Blain 法) で、Cr 粉末は -200 mesh (Fisher's sub-sieve sizer による平均粒子径は 12 μ) 福田金属製、また Al, Si 粉末の平均粒子径はそれぞれ 25 μ , 3.4 μ のものを用いた。混合は播潰機で 1 時間行なった。

Table 1 Composition of W-Cr mixed powders (wt %).

No.	1	2	3	4	5
Cr	15	20	25	30	40
W	85	80	75	70	60

Table 2 Composition of W-Cr-Al mixed powders (wt %).

No.	1	2	3	4	5
Al	0.5	1.0	3.0	5.0	10.0

W : Cr = 7 : 3

Table 3 Composition of W-Cr-Si mixed powders (wt %).

No.	1	2	3	4	5
Si	0.5	1.0	3.0	5.0	10.0

W : Cr = 7 : 3

* 昭和 44 年 10 月本協会秋季 (広島) 大会にて発表。

** 日本タングステン株式会社開発部 福岡市大字塩原 460.

*** 九州大学工学部鉄鋼冶金学科 福岡市箱崎町。

II-2 焼 結

高温圧縮は黒鉛モールドを用い、真空管式高周波加熱装置（容量 15 KW）により行なった。黒鉛モールドは断面積 $50 \times 50 \text{ mm}$ で、焼結体厚み $5 \sim 7 \text{ mm}$ になるように粉末量を決定した。約 200 gr/ヶ である。加圧は上下からかかるようにし、室温より所定温度まで 100 kg/cm^2 、所定温度に達して 200 kg/cm^2 の圧力とした。焼結温度は予備実験により決定し、最高 1450°C 、最高保持時間は 30 分とした。昇温時間は一定で 1450°C まで約 1.5 時間を要した。

II-3 測 定

焼結体 ($50 \times 50 \times 6$) の表面は黒鉛と反応し、炭化されているので、X-ray 回折の結果、測定試料としては表面より $0.5 \sim 1 \text{ mm}$ ほど削ったものを使用した。

得られた焼結体については、焼結密度、顕微鏡組織、硬度、抗折力、高温酸化増量などの測定を行なった。焼結密度は JIS 規格による水中置換法により、抗折力試験は表面をエメリー紙 400 番で研磨した $4 \times 8 \times 25 \text{ mm}$ の試験片を用い、TOM 200 J 万能引張圧縮試験機により測定した。

span は 20 mm 、変形速度は 5 mm/min である。

高温酸化試験は島津製 TB-2 型自記熱天秤にて空気中 5°C/min の昇温速度で 1200°C まで昇温し、酸化増量をみた。また大気中での 1000°C 、 1200°C における長時間酸化試験は、試験片を高アルミナ・ボート SSA-H に入れ、抵抗加熱式マツフル炉で加熱して行なった。試験片の寸法は $3 \times 3 \times 7 \text{ mm}$ で表面粗さはエメリー紙 320 番である。また酸化生成物の X-ray 回折なども行なった。

III 実験結果および考察

III-1 高温圧縮温度の決定

予備実験として Cr 30% を含む W-Cr の混合粉末を高温圧縮した。昇温中の収縮量を Bulk density に換算しプロットしたのが Fig. 1 である。すなわち $15 \times 15 \text{ mm}$ 断面の黒鉛モールドを用い、室温から 1500°C まで 200 kg/cm^2 の一定加圧とし、所定温度に達して 20 分間保持した。焼結中の収縮量はラムテーブルの上下の動きをダイヤルゲージで読みとった。ダイヤルゲージのス

Fig. 1 Densification curves for W-30 Cr hot pressed at 200 kg/cm^2 .

トロークは 10 mm 最小目盛りは 0.01 mm である。実験に先立って、黒鉛型、耐火物、押し棒などの熱膨張を考慮しなければならないので、粉末を充填しないで blank test を行ない、収縮量を補正した。

緻密化の各温度における Bulk density は焼結後の試料の寸法、比重を基準として逆算したものである。図より 1200°C から焼結し始め、 1500°C になるとほとんど理論密度に近くなる。また焼結温度が高くなると黒鉛モールドとの反応が激しくなり、型より取り出せなくなる。以上のことを考慮し、高温圧縮温度を 1450°C 、保持時間を 30 分とした。

III-2 W-Cr 系について

Photo. 1 に W-Cr 系の高温圧縮焼結体の顕微鏡組織を示す。

前報の Pd 添加焼結のものと大差なく、主として W よりなる素地に大きな Cr 粒子が見られ、Cr 40% のものは体積にして 64% にも達する。Fig. 2 は Cr 含有量と焼結密度の関係を示したものであるが、高温圧縮法による W-Cr 焼結体の焼結密度は理論密度の 95% 以上あり、Cr 量が増加しても焼結性は悪くなっていない。なお Fig. 2 の点線で示される理論密度は Cr が W に固溶した場合の格子定数の値⁵⁾より計算したものである。Cr 含有量と硬度および抗折力との関係を示したのが Fig. 3 である。Cr 増加に伴い硬度は大になっており、HRC

Photo. 1 Microstructure of W-Cr alloys hot-pressed at 1450°C for 30 min.

56.6~63.9 と swage したタングステンの HRC 45~48 よりもかなり高い値を示した。抗折力も Cr 量とともに増大するが 30% 以上になると逆に低下した。これは Cr 30% では体積で 50% 以上を占め、もろい Cr 相の影響がでているものと思われる。

次に高温耐酸化性について実験し、熱天秤による酸化

Fig. 2 Effect of Cr content on sintered density of hot-pressed W-Cr alloys at 1450°C for 30 min.

Fig. 3 Effect of Cr content on transverse rupture strength and hardness of hot-pressed W-Cr alloys.

Fig. 4 Weight gains of hot-pressed W-Cr alloys exposed in air.

増量の測定値は Fig. 4 に示される。G. M. Andes らによればタングステンの耐酸化性の向上には Cr が最も効果があり、Cr の添加量とともに向上、30 wt% 以上になると酸化増量はほとんどなくなる (1200°C, 5hr) と報告されているが、著者らの実験においても同様な結果を得た。Cr は酸素と化合し安定な酸化皮膜を形成する。この酸化皮膜が内部までの酸化を防止するのであるが、50 at% (25 wt%) 以上の Cr が存在すれば連続した酸化皮膜を形成すると報告されている。

Fig. 4 の結果から各温度における Cr 含有量と酸化増量との関係を求めると Fig. 5 となる。Cr 量が増すとともに各温度における酸化増量は減少している。Cr 量が 15% より少ない所では前報に述べているように、Cr 10% の所で酸化増量が極大を示すものと思われる。これは耐熱合金における Co および Ni の高温酸化に及ぼす Cr 添加の影響とはほぼ同じ傾向を示し、少量の Cr 添加は酸化を促進すると述べている⁶⁾。

Fig. 5 Effect of Cr content on oxidation of W-Cr alloys.

1200°C で酸化した後の外観を見ると Cr% が 15, 20% と少ない所では、焼結体が崩壊しており、Cr 25% 上では表面だけの酸化に止っている。また 1300°C を越えると生成酸化物が飛散され、酸化増量曲線が低下しているのが観察された。

酸化後の試料の X 線回折結果では、酸化物として Cr_2WO_6 , WO_3 , Cr_2O_3 が同定され、Cr が多くなるにつれ WO_3 は減少して、黒色を呈する。

以上 W-Cr 系についての実験を行ない、タングステンの高温耐酸化性を改善するためには、Cr 30% 位が必要であることがわかった。

III-3 W-Cr-Al 系, W-Cr-Si 系について

W-Cr 焼結体の耐酸化性を更に向上させるために、Al, Si を少量添加し、それらの効果を調べた。

Photo. 2, 3 に W-Cr-Al 系, W-Cr-Si 系焼結体の顕微鏡組織を示す。いずれも緻密な組織を示し、pore

Photo. 2 Microstructure of W-Cr-Al alloys hot-pressed at 1450°C for 30 min. (W : Cr = 7 : 3)

Photo. 3 Microstructure of W-Cr-Si alloys hot-pressed at 1450°C for 30 min. (W : Cr = 7 : 3)

は少ない。

Si 5% 以上添加した W-Cr-Si 系では Si の影響がでて W-Cr 系のものとは異なってきている。すなわち素地と Cr 粒子との境界が明らかなでない。

Fig. 6 Mechanical property of W-Cr-Al alloys and W-Cr-Si alloys.

Fig. 6 に W-Cr-Al, W-Cr-Si 焼結体における Al, Si の添加量の変化に伴う焼結密度、硬度、抗折力の変化を示す。焼結密度は Al, Si の添加量が増すにつれて低下する傾向を示す。これは添加物の比重が低いためで、Photo 2, 3 の組織写真からも見られるように焼結体の pore の増加による影響はみられない。硬度は Al, Si の添加量が増えるにつれて増す傾向を示す。抗折力は Al, Si が 10% になるとかなり低下するようである。著者らの実験の場合、焼結試料に crack が入り正確な値を測定できなかった。

Fig. 7, 8 に Al, Si の添加量の変化に伴う酸化増量の傾向を示す。Al, Si の添加量が 5% になると酸化増量は急減している。Al, Si 添加の比較では高温耐酸化性について、Si 添加の効果の方が大きい。0.5, 1% Al 添加において酸化増量がかえって低下しているが、これは他の合金の場合にも見られる例である。5% Si 添加の場合には 1200°C においても酸化増量は少なく、表面に緻密な酸化皮膜が生成されているだけである。Fig. 9 に W-30Cr, (W-30Cr)-5Si, (W-30Cr)-5Al, W-40Cr の各焼結体を 1000°C で真空中に放置した場合の放置時

に伴う酸化増量の変化を示す。いずれの試料も 10 時間経過後位から酸化増量の変化はなく、緻密な酸化皮膜の生成がそれ以上の酸化の進行を妨げていることがわかる。ここでは W-40Cr のものが一番良い。

Fig. 7 Weight gains of hot-pressed W-Cr-Al alloys exposed in air.

Fig. 8 Weight gains of hot pressed W-Cr-Si alloys exposed in air.

Fig. 9 Weight gains of W-30Cr, W-40Cr, (W-30Cr)-5Al and (W-30Cr)-5Si alloys exposed in air at 1000°C.

20 hr 経過後の酸化増量は一番多い W-30Cr で 26.2 mg/cm^2 であり, W-40Cr では 6.2 mg/cm^2 である。以上のように各試料とも長時間の放置でわずかしき酸化しないことがわかる。

次に 1200°C で各試料を長時間加熱したものが Fig. 10 である。酸化増量は 1000°C 加熱に比べてかなり増加しており, しかも 20 hr 経過後なお漸増傾向を示す。しかし (W-30Cr)-5Si は酸化増量が少なく, 10 hr 経過後の酸化増量は変化していない。21 hr 経過後の酸化

Fig. 10 Weight gains of W-30Cr, W-40Cr, (W-30Cr)-5Al and (W-30Cr)-5Si alloys exposed in air at 1200°C .

増量は 17.8 mg/cm^2 と少ない。酸化試験後の試験片の断面を見てみると外側に薄い酸化皮膜が生成されているが, 内部は全く酸化されていない状態である。(W-30Cr)-5Al の方は酸化増量が 21 hr 経過後 87.7 mg/cm^2 とかなり大きく, 1200°C での高温酸化に対しては W-30Cr に Al を添加するより, Si を添加する方がかなり効果があることがわかる。Table 4 に各試料の酸化試験前後の硬度変化を示す。酸化後は硬度変化を示しているが, タングステンよりも高い。試料の中では (W-30Cr)-5Si の硬度が最も低くタングステンの硬度に近い。Fig. 11 において W-30Cr に対する Si 添加の影響を

Table 4 Hardness before and after oxidation.

Specimen \ Hardness HRC	Before oxidation	1000°C 20 hr in air	1200°C 21 hr in air
W-30Cr	61.9~62.1 62.0	53.0 53.0	50.0~52.0 51.0
W-40Cr	58.6~65.0 62.8	53.0~54.0 53.5	50.0~52.0 51.0
(W-30Cr)-5Al	60.3~64.1 62.2	56.0~60.0 58.0	51.0 51.0
(W-30Cr)-5Si	60.0~62.0 61.3	45.0~50.0 47.5	50.0~42.0 46.0

Fig. 11 Effect of Si content on oxidation of W-Cr-Si.

酸化試験の点から見たものを示す。1000°C 加熱では Si 1% 添加から効果が表われるが、1200°C では Si 3% 添加から効果が表われている。

Si 10% になると酸化増量は 2% 以下となりかなり少ない。しかし Si 10% 添加の焼結体は抗折力が急激に低下してくる。

IV 結 論

1. 高温圧縮法による W-Cr, W-Cr-Al, W-Cr-Si 焼結体の焼結密度は理論密度の 95% 以上あり、W に対する添加元素がふえても焼結性は悪くはない。
 2. 焼結体の硬度は HRC 56.6°~63.0° とタングステンの 48 に比べてかなり高くなっており、Cr% がふえるに従い硬度は増している。また W-Cr 系への第三元素の添加は硬度についての効果はあまりみられない。
 3. 抗折力は 30~40 kg/mm² を示し、Cr 25~30% で最大値をもっている。
 4. 高温耐酸化性は Cr 30% 以上が良好である。第三元素による効果は、Al, Si とともに耐酸化性を向上させるが、1200°C 以上では Si が有効である。
 5. 長時間酸化後の硬度低下は少ない。
 6. (W-30Cr)-5Si が機械的性質、高温耐酸化性からみて、大気中で使用する W 系高温材料として適する。
- 終わりに本研究を進めるに当たり、実験に協力いただきました石橋百合、本村健美の両氏に謝意を表します。

文 献

- 1) G. M. Andes and R. W. Heckel: Trans. Amer. Soc. Metals, 55 (1962), 193.
- 2) 伊藤, 古沢: 粉体および粉末冶金, 16 (3) (1969), 145.
- 3) 河上益夫: 金属理化学 (上), 山海堂 (1946), 277.

- 4) 武井, 高石: 日本金属学会誌, 33 (8) (1969), 922.
- 5) W. B. Pearson: A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys, Pergamon Press (1964), 567.
- 6) 日本金属学会編: 新制金属講座, 新版材料編 (耐熱合金) (1964), 54.

訂 正

耐酸化性タングステン焼結体について (第1報) Vol. 16, No. 3 (1969) の中で Cr の at% を wt% に換算しないままの値を、図、表に記載しておりますので、下記のごとく訂正させていただきます。

p. 148 上から1行目 90% を 95% に訂正

p. 148 上から2行目 60% を 77% に訂正

Fig. 7 を下図のごとく訂正

Table 3 の数値を下記のごとく訂正

Cr %	5	10	15	20	25	30
Ratio %	94.9	93.9	89.8	86.3	80.6	77

p. 149 上から7行目 89.4% を 94.9% に訂正

p. 149 上から8行目 60.4% を 77% に訂正

ニ ュ ー ス

The 3rd International Powder Metallurgy Conference について

会 期 1970年9月29日(火)~10月2日(金)
会 場 Grandhotel Moskva [Pupp], Karlovy Vary [Carlsbad], Czechoslovakia.

Main プログラム

- A. Structure of sintered materials.
- B. Ways and possibilities of influencing the structure of sintered materials.
- C. Dependence between structure and properties.

講演と討議はチェコ語、英語、独語、ロシア語で同時通訳されます。
講演概要集は会議の前に発行されその費用は登録費に含まれています。
なお、詳細については

渋谷区 神宮前2-34-10

チェコスロバキア大使館 通商部

S. ヴィエデンスキー 宛にお問い合わせ下さい。