焼結 W-Ni-Fe 合金の延性ならびに結合相の構成*

竹 内 久 祐**

Hisasuke Takeuchi: Ductility and Matrix Constitution of Sintered W-Ni-Fe Alloys. (First Report on Properties of Heavy Metal Composites). Influence of Ni/Fe ratio on the ductility of W-Ni-Fe Heavy Metals was studied. Sintered 95% tungsten alloys were prepared, using coreduced fine powder, with the varying Ni/Fe ratios of 1/9, 3/7, 5/5, 7/3, 8/2 and 9/1. In the case of alloys made by liquid-phase sintering, the optimum strength and ductility, as well as the lowest micro-hardness in matrix, were obtained at the Ni/Fe ratios from 5/5 to 7/3. The alloys made by solid-phase sintering were comparatively hard and less ductile. In most of the W-Ni alloys and W-Ni-Fe alloys with the Ni/Fe ratios less than 3/7, two phases were observed in the bonding matrix. It is to be noted that these alloys were relatively less ductile. Electron probe microanalysis of 80% W-Ni-Fe alloys revealed that the tungsten content in the matrices changed with the Ni/Fe ratio, reaching the minimum at the Ni/Fe ratio of 7/3.

It was concluded that the high ductility of W-Ni-Fe alloys was obtained when there was little tungsten dissolved in the matrix and no brittle phase was contained in the system.

(Received May 6, 1967)

I. 緒 言

W合金の用途については、その高融点を利用するのではなくて、大きな比重あるいは小さな熱膨張係数を活かした使用例が近年みられるようになり、しかも製造が純Wより容易で成形性のよい素材が望まれている。たとえば Heavy metal⁽¹⁾ や半導体整流素子の支持板⁽²⁾ などがそれで、Wを90%以上含みNi, Cu, Feなどを結合相に用いた焼結合金が検討⁽³⁾⁽⁴⁾されている。そのうちW-Ni系およびW-Ni-Fe系合金については、著者も既報⁽⁵⁾⁽⁶⁾において、Vacekの提唱した方法⁽⁷⁾に準じた焼結実験を行ない概要を述べた。Heavy metalとしてはW-Ni-Cu合金⁽⁸⁾が周知であるが、それとの比較を行なつたGreenらのW-Ni-Fe合金(ただしNi:Fe=7:3)⁽⁹⁾が知られている。その後KrockらがW-Ni-Fe合金について報告⁽¹⁰⁾しているのも、液相焼結による本合金の展延性に注目したためと思われる。著者の経験からみても、W-Ni合金は処理温度の高低にかかわ

らず脆くて用途が限られ、他方W-Ni-Cu合金は切削加工が行なえる材料であるが、それよりさらにW-Ni-Fe合金は圧延や曲げ加工を施し得る点で一層好ましい。そこで著者は本合金の延性を支配すると考えられる結合相の組成に着目し検討した。

II. 実 験 方 法

さきにW 90~97%の範囲のW-Ni-Fe焼結合金の数例について検討し⁽⁶⁾、それらが圧延可能であることを述べたが、本報告では、Table 1に示す試料につきまずWを95%に一定とした場合にNi/Feの比率が機械的性質および物理的性質におよぼす影響を調べた。原料としては、WO₃粉末にNiおよびFeの硝酸塩水溶液を所定量加えて混合し、蒸発乾固後600°C×1hrついで850°C×1hrの2段の水素還元を行なつて得た粉末を使用した。Ni/Feの比率は1/9, 3/7, 5/5, 7/3, 8/2および9/1である。Table 1に示した平均粒径は空気透過法によつて求めた値で、いずれも0.2~0.3μで非常に細かい粉末である。

引張試験用の圧粉体は、全長90mm、平行部の長さ30mmで断面が3×6mmの矩形である。1.5t/cm²で成形後、水素中で焼結し、G.L.を20mmに設定した。引張試験片の一部分を用いて硬さ測定および金相学的試験を行なつた。

つぎに、結合相の組成を推定するため、Wを80%に減らしNi/Feの比率を変えた合金を調製した。一般に液相焼結後の粒子は非常に粗大となり原料粉が微粒であつてもHeavy metalとしての性質に差はないと考えた。Table 1のW 80%試料(2A~7A)は市販W, NiおよびFe粉末をそのまま混合し調製したものである。各合金の顕微鏡組織観察およびX線マイクロアナライザー(E.P.M.A.)によ

** 株式会社日立製作所日立研究所 (Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., Hitachi)

* ヘビーメタル型複合体の諸性質(第1報)

- (1) J. F. Kuzmick: Modern Development in Powder Metallurgy, **3**(1966), 166, (Proc. 1965 Intern. P.M. Conf.).
- (2) H. W. Henkels: I.R.E., **46**(1958), 1086.
- (3) 竹内: 特許第287874号(1961).
- (4) 竹内, 宮崎: 特許第425531号(1964).
- (5) 竹内, 宮崎, 阿部: 粉体および粉末冶金, **9**(1962), 177.
- (6) 竹内, 阿部: 粉体および粉末冶金, **10**(1963), 189.
- (7) J. Vacek: Planseeber. für Pulvermet., **7**(1959), 6.
- (8) G. H. Price, C. J. Smithells and S. V. Williams: J. Inst. Metals, **62**(1938), 239.
- (9) E. C. Green, D. J. Jones and W. R. Pitkin: Symp. on Powder Met. ASM, (1954), 253.
- (10) R. H. Krock and L. A. Shepard: Trans. AIME, **227**(1963), 1127.

る解析にあたり、別に W を 45% 含む Ni-W, Fe-W なら 小さくつた。
 びに Ni-Fe-W (Ni/Fe=5/5) 合金を溶解して作った。

Fig.1 の試験片について硬さを測つた結果が Fig.2 であ

Table 1 Compositions and particle sizes of mixed W-Ni-Fe powders.

Sample No.	Nominal composition (%)			Ni/Fe ratio	Average particle size (μ)	Sample No.	Nominal composition (%)			Particle size
	W	Ni	Fe				W	Ni	Fe	
1	95	0.5	4.5	1/9	0.31	—	—	—	—	W: 3~4.5 μ Ni: Electrolytic powder.
2	"	1.5	3.5	3/7	0.24	2 A	80	6	14	
3	"	2.5	2.5	5/5	0.22	3 A	"	10	10	Fe: Electrolytic powder. —325mesh
4	"	3.5	1.5	7/3	0.24	4 A	"	14	6	
5	"	4.0	1.0	8/2	0.23	5 A	"	16	4	
6	"	4.5	0.5	9/1	0.27	6 A	"	18	2	
—	"	—	—	—	—	7 A	"	20	—	

III. 引張り試験値および硬さにおよぼす Ni/Fe 比率の影響

1. 引張りおよび硬さ試験結果

結合相が Fe-Ni 2 元系であるとみなし、いずれの組成の合金についてもその結合相の融点の 100°C 下 (固相焼結) と 30°C 上 (液相焼結) の 2 条件を選んで焼結した試料について、引張り強さおよび伸びを求めた。また焼結後の冷却速度が伸びを変化させるとの報告⁽⁹⁾があるので、急冷 (約 60°C/min) と徐冷 (約 300°C/hr) の二通りを実施した。

試験の結果を一括すると Fig.1 のようになった。図中のカッコ内の数字 (%) はその試片の伸びを記したものである。固相焼結の場合は引張り強さは試料 No. 4 で最大 (65 kg/mm²) となるが延性はなく伸びはほとんど測定できなかった。一方、液相焼結した試料は引張り強さが 70~90 kg/mm² あり、伸びが見られ、試料 No. 3 が引張り強さ、伸びとも最大値を示している。冷却速度は引張り強さおよび伸びに影響しているが、Green らの結果とは逆に徐冷の方が伸びが

Fig.2 Hardness of 95% W-Ni-Fe alloys as affected by Ni/Fe ratios.

Fig.1 Tensile properties of 95% W-Ni-Fe alloys as affected by Ni/Fe ratios. Values in parentheses show elongation.

る。これから、固相焼結材の方が硬いことがわかる。液相焼結した試料中では No. 3 および No. 4 が硬さが最も低く、これらは Fig.1 で伸びが最大値を示した組成に対応する。本焼結合金試料の大多数は硬くて脆く、結合相の変形能のあるものが高い破断強さを示したものである。供試の W-Ni-Fe 合金中、Ni/Fe が 5/5 ないし 7/3 のものが硬さが低く伸びのある材質であることが知られる。

2. 結合相の性質

この系統の合金の引張りによる破断は、最も結合力が小さいと思われる W 粒同志の接触部から発生し、主として結合相内を通って破断が進行している (Photo.1)。一方 W 粒の変形はわずかで、全体が伸びを示すのは結合相の変形によると考えられ、結合相自体の性質が本合金の展延性にきわめて密接な関係があると思われる。

そこで結合相および W 粒の微小ビッカース硬さを測定した結果 Fig.3 が得られた。W 粒子については冷却速度および Ni/Fe の比による差異は小さいが、結合相の硬さは

組成比に大きく左右されていることがわかる。また試料 No. 2 および No. 3 の急冷材が徐冷材よりわずかに低くな

($\times 480$)

Photo.1 Crack formation in 80% W-Ni-Fe alloy.

Fig.3 Microhardness of matrices and W grains in 95% W-Ni-Fe alloys as affected by Ni/Fe ratios.

Fig.4 Magnetization of 95% W-Ni-Fe alloys sintered at 1500°C.

っている。この Fig.3 からはずれるが Fe 0% の場合を考え、著者が求めた W-Ni 系焼結材の微小硬さ⁽⁵⁾を引用すると、その結合相の硬さは m Hv 480 であり W 粒 (400) より高い。

つぎに W-Ni-Fe 合金の磁気測定を行ない、Fig.4 に棒状試料における磁化の強さを比較した。すると Ni/Fe=3/7 の急冷試料で現われた極小値は Fe-30% Ni 合金の磁性の特徴と対応しており、 $\alpha+\gamma$ 相の領域に相当する。この試料は徐冷の場合、磁化の強さは著しく増し、極小ではなくなる。このことは明らかに、結合相における α 相と γ 相の量的関係が冷却速度により影響を受けていることを示している。

IV. X 線 マイクロアナライザーによる解析例

1. 98 W-2 Ni 合金

著者が本報と同様な製法で作製した W-2% Ni 合金⁽⁶⁾の試料 (1500°C 焼結) について、E.P.M.A. による検討結果を報告する。使用した装置は日立 XMA-4 型で、測定条件は加速電圧 30 kV、試料電流 0.05 μ A、また X 線の取出し角度は 10° である。Photo.2 (a) (b) は観測結果の一例を示す。結合相中の W 濃度を求めたものが (a)、Ni の濃度を求めた結果が (b) である。写真は略すが、W 粒内には 0.1~0.3% 程度の Ni が固溶していることが観取された。一方、結合相の組成は、標準純金属と比較して Ni の特性 X 線強度から計算してみると、その部の Ni 濃度は約 72% であり、W の特性 X 線強度から求めた W 濃度は約 28% と推定された。

なお (a) の顕微鏡組織において、赤血塩アルカリ液で腐食すると結合相のなかが初晶と共晶のような 2 相よりなることがわかる。

2. 95 W-2.5 Ni-2.5 Fe 合金

焼結試料 No. 3 を用い、前項と同様に E.P.M.A. による濃度分布測定を行なった。Photo.3 において (a) は結合相の W 濃度を調べたもの、(b) は Fe の濃度を求めた測定例である。結合相内の Ni 濃度、W 粒内の Ni および Fe の濃度などの測定のグラフは略す。計算の結果、W 粒内の Ni 濃度は約 0.2% と推測された。また相接した W 粒の境界においては Ni および Fe の存在量が粒内より多いこともわかったが、ここはきわめて薄い結合相の層が存在し、定量的なことはつかめない。なお W 中に Fe は約 0.5% 前後固溶することが推定された。

結合相の成分比を推定するにあたり、Fe-Ni 系に対する特性 X 線強度の補正を行なった結果、供試材の結合相の組成は Ni 45%, Fe 30~35%, W 約 18% と考えられた。

なお本実験試料の顕微鏡観察では、赤血塩あるいは塩化

第二鉄溶液による腐食の結果結合相の部分には特異な相はみられず均一な 1 相より成るものごとくであった。

比較的に増しているようであつた。結合相中に含まれる Ni, Fe および W の組成比を、おのおのの特性 X 線強度比から求めたが、Table 2 の数字は合計 100 となっていない[†]。しかし、この表から結合相中の W の濃度の大小に着目し、Fig. 5 のように Ni/Fe 比率との関係を考えてみると W の溶解量は Ni/Fe=7/3 の比率の付近で最小となっている。このことは Fig. 3 の硬さの最小値となる組成比にほぼ対応する。

Photo. 2 Results of electron-probe-micro-analysis on 98% W-2% Ni alloy sintered at 1500°C

(a) W concentration in matrix.

(b) Ni concentration in matrix.

* X-ray intensity ratio relative to pure metal. (%)

Photo. 3 Results of electron-probe-micro-analysis on 95% W-2.5% Ni-2.5% Fe alloy sintered at 1480°C.

(a) W concentration in matrix.

(b) Fe concentration in matrix.

* X-ray intensity ratio relative to pure metal. (%)

V. 結合相の組成と Ni/Fe 比率との関係

Table 1 に示した 80% W 試料 6 種類を液相焼結した。Ni/Fe の比率が変わることにより結合相内の W% が変化することを予想し E.P.M.A. で調べた。Table 2 はその結果を記したものであるが、W 粒内に固溶した Ni および Fe の量については前章で述べた程度の判定しか得られず、ただ配合の Ni/Fe 比が大きくなるほど W 粒内の Ni 濃度が

VI. 考 察

Heavy metal が、成分によつて展延性のあるものとならないものとに分かれている理由について考察したい。丸い W 粒子それ自身が変形能を有し、通常の鈍 W にくらべて遷移温度が低く常温における伸びが大きいことは Krock らが実験で証明している⁽¹⁰⁾ が、W-Ni が脆く W-Ni-Fe が延性があるということは W 粒子の性質でなくて結合相の性質によると考えてよいであろう。

Photo. 4 は 90 W-7 Ni-3 Cu, 98 W-2 Ni および 95 W-2.5 Ni-2.5 Fe 合金の顕微鏡組織の例を示したもので、赤血塩アルカリで腐食すると差異がみられないが、塩化第二鉄によつて結合相内を観察してみた。その結果この結合相における偏析の有無、化合物の生成さらに W の溶解量が展延性を左右しているのではないかと考えられるので、以下の検討を行なつた。

(1) Cored structure Photo. 4(a) では結合相の内部と周縁部とで成分組織が異なることが明瞭にみられる。これが Heavy metal における cored structure として知られているもので⁽⁹⁾、原因は Cu-Ni 2 元系で周知のように液相線と固相線との間隔が大きいため起こる偏析とみられる。W-Ni-Cu 合金が塑性加工できない理由の一つがここにある。

Cored structure が古くから知られているので、W-Ni-Fe 系 Heavy metal を扱った研究者は、すべて Fe-Ni 系における液相線と固相線が一致する組成（しかも融点が最低）である Ni/Fe=7/3 を選び標準配合とした。したがつて、いままでに Ni/Fe の比率を変えた研究はほとんどなかつた。Photo. 4(c) の Ni/Fe=5/5 の場合をはじめ、著者の W-Ni-Fe 系試料はいずれも

[†] ここでは、純粋金属との特性 X 線強度比 (%) をもつて含有量 (%) とし、吸収補正ならびに蛍光補正を行なっていないが、Table 2 に示す各組成に近似した合金を溶製して特性 X 線の強度比を求め、これと化学分析値とを比較すると最大 10% の差が認められた。したがつて Table 2 の各成分元素濃度の誤差は最大約 10% 程度と推定される。

Cored structure はみられなかった。

(2) 化合物の存在 Photo.4(b)に示した W-2% Ni 合金

Table 2 Results of electron-probe-micro-analysis on 80% W-Ni-Fe alloys having different Ni/Fe ratios.

No.	Nominal composition (%)			X-ray intensity ratio relative to pure metal (%)			
	Ni	Fe		Ni	Fe	W	Total
2A	6	14	matrix W grain	8 2	54 1.5	33 91.8	95 95.3
3A	10	10	matrix W grain	37 0.4	37 1	22.2 83.5	96.2 84.9
4A	14	6	matrix W grain	48.5 2	18.5 1	16.4 85	83.4 88
5A	16	4	matrix W grain	50 3	14 1	23.4 85	87.4 89
6A	18	2	matrix W grain	55.5 2	5.7 0.5	23 85.5	84.2 88
7A	20	0	matrix W grain	54 3	— —	35 86.5	89 89.5

Fig.5 W% in matrix vs. Ni/Fe ratios.

(a) 90 W-7 Ni-3 Cu (b) 98 W-2 Ni (c) 95 W-2.5 Ni-2.5 Fe
Photo.4 Microphotographs of Heavy metals, etched by FeCl₃-HCl solution.

- 90 W-7 Ni-3 Cu alloy, sintered at 1550°C for 1 hr and cooled rapidly (at about 500°C/hr).
- 98 W-2 Ni alloy, sintered at 1500°C for 1 hr and cooled rapidly.
- 95 W-2.5 Ni-2.5 Fe alloy, sintered at 1480°C for 1 hr and cooled rapidly.

の結合相には、コア組織とも異なる2相の混在がみられ、また Ni/Fe が 3/7 以下の W-Ni-Fe 合金 (写真は略す) でも2相が認められた。それらは3元状態図⁽¹¹⁾ (Fig.6)に示される化合物 Ni₃W あるいは Fe₃W₂ の存在を示すものであるか否かはわからない。しかし、Winkler らの状態図によると Ni/Fe < 1/2 の領域では常温において Fe₃W₂ が存在することが示され、後述の Photo.5 における角柱状晶 (Fe-W 系) の高硬度およびⅢで述べた Ni の少ない試料の高硬度、を考えあわせると Fe の化合物の存在は確かといえる。

(3) 結合相におけるWの溶解度 Heavy metal 組織における結合相にはWが飽和していると一応考えられる。共晶点よりやや上の温度で焼結が行なわれ、冷却凝固の過程において周囲を囲んでいるW粒の上へ析出が進み、結合相は共晶であろうと普通には考えられる。しかるに Photo.4(b) の W-Ni 合金の結合相は白色部と着色部とが半々程度に存在し、あたかも亜共晶のようにみえる。この理由は、Ellinger⁽¹²⁾らが指摘したように Ni-W 系に起こりやすい過冷のためであろうと推察される。Fig.6 の3元状態図によれば、Ni-W⁽¹³⁾の共晶は W 52% 付近の組成であるが、Ni-Fe-W 系になると Ni/Fe=7/3~5/5 の範囲では W を 30~35% しか含まない共晶となる。Ni-Fe-W 系において過冷が起こりやすいか否かは述べられていないが、過冷の可能性はあろう。Fig.6 の状態図の右半分は詳しく調べられていないが、著者の E.P.M.A. の結果による Fig.5 からは、Ni/Fe が 7/3 の付近で、W の溶解度が最小になることが認められた。

以上のように、Ni/Fe の比率いかんで、これに溶解しうるW量が変わることが推定されたので、つぎにWを添加した Ni-Fe 合金を、粉末を原料とし溶製した。Photo.5 に Ni-W, Fe-W および Ni-Fe-W (Ni/Fe=1) の三つの合金の組織を示した。この場合Wの配合量はいずれも 45% であ

つたが、3種とも過剰のWが沈澱しているので、インゴットの上部から分析試料および検鏡試料を採つた。組織写真にみられる各相のマイクロ硬度を測定し、またその成分を E.P.M.A. にて推定した結果を Photo.5 に併記しておく。この結果を整理すると、

(i) Ni-W 系では (Photo.5(A)) W を 44~45% まで溶解し、凝固組織は少しの初晶をまじえた共晶である。それぞれの硬度 (Hv) は 450 以上もある。

(ii) Fe-W 系 (Photo.5(B)) では W 55% 以上を含む硬質の角柱状晶と低Wの相より成る。角柱状晶が沈澱し次第に下部に多く溜る。

- K. Winkler and R. Vogel: Arch. Eisenhütt., **6**(1932), 165.
- F. H. Ellinger and W. P. Sykes: Trans. ASM, **28**(1940), 619.
- R. Vogel: Z. anorg. allg. Chem., **116**(1921), 231.

Fig.6 Equilibrium lines in the Fe-W-Ni system (Winkler and Vogel).

Alloy system		(A) Ni-W		(B) Fe-W		(C) Ni-Fe-W	
Melting temp. (°C)		1500~1520		1470~1490		1510~1530	
Cooling rate		80°C/min		80°C/min		80°C/min	
Chemical Analysis		W 44.13%		W 36.75%		W 26.95%	
Phase		White	Lameller	White	Black	White	Black
X-ray intensity ratio relative to pure metal (%)	Ni	54.7	51	—	—	30.3	30.9
	Fe	—	—	31.6	76.5	45	40
	W	32	37	55.5	11.3	16	23.8
Micro Vickers Hardness (100 g)		493	452	1141	233	250	212

Photo.5 Microstructure of Ni, Fe and Ni-Fe(1:1) alloys saturated with W, their micro-hardness and electron-probe-micro-analysis. (Etchant: FeCl₃-HCl solution)

(iii) Ni-Fe-W 合金(Photo.5 (C))では白色相(多量)と黒色相(少量)とから成り、後者の方がややWに富むが、とも

Photo.6 Lamellar structure appeared in Ni-Fe-W alloy, shown as the black phase in Photo. 5. (Etchant: $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ solution)

にW含有量は低く、硬さも Hv 210~250 程度にすぎない。平均の W 含有量は約 27% であり Ni-W 系にくらべ著しく小である。

かように、2 元系よりも 3 元系の方が W 溶解度が小さいことが知られ、硬さの低い範囲(Ni/Fe=5/5~7/3)が W の少ないこととほぼ対応するようと思われるが、その詳細については別途報告したい。また Photo.5 (C) にみられる黒色

相は軽い腐食で縞状であることが知られる (Photo.6) が、これが過冷によつて低温で凝固した結果の共晶であるか、凝固後の冷却過程で不連続析出により生成したものであるかは稿を改めて検討したい。

VII. 結 言

Heavy metal の 1 種として W-Ni-Fe 合金の延性ある組成範囲を求めるため Ni/Fe の比を変えて機械的性質を調べ、そして構成各相ごとに成分を調査した。結果を要約すると、

(1) 本系合金の引張り強さおよび伸びは結合相の性質に左右され、Ni/Fe=5/5 の配合に対しても最大値を示した。

(2) 結合相の硬さは Ni/Fe が 5/5 ないし 7/3 の範囲で最低である。

(3) Ni/Fe が 3/7 以下の場合および 2 元の W-Ni 系に近い組成のものは結合相の硬さが比較的高く延性がない。

(4) Ni/Fe 比と結合相の W 濃度との関係を E.P.M.A. で求めた結果、Ni/Fe が 7/3 の付近で W 濃度が最小であった。

(5) Ni-Fe 系に対し融点で飽和に溶解する W 量は組成比によつて異なり、たとえば Ni/Fe=5/5 の場合は Ni-W や Fe-W の場合より低く(約 27%)、同時に硬さも低い。

終りに本実験の遂行上多大の便宜を与えられた日立研究所添野 浩博士ならびに戸田忠俊氏に深謝の意を表す。