研 究

素粉末をミリングした 75vol%WC-FeAl 混合粉末のパルス通電焼結における結合相の変化

小林 慶三, 松本 章宏, 西尾 敏幸, 安井 幸栄

(独)産業技術総合研究所サステナブルマテリアル研究部門, 〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴が洞 2266-98.

Change in Binder Phase of 75vol%WC-FeAl Mixture Prepared by Milling of Elementary Powders during Pulsed Current Sintering

Keizo Kobayashi, Akihiro Matsumoto, Toshiyuki Nishio and Sachie Yasui

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Material Research Institute for Sustainable Development, 2266-98 Anagahora Shimoshidami Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan.

Received December 26, 2006

SYNOPSIS

75 vol% WC-FeAl (Fe-40at% Al) mixture has been prepared by milling of WC, Fe, Al and graphite powders for 3.6 ks using a planetary ball milling. The reaction between Fe and Al in the mixture during heating has been examined by DTA. The mixture has shown an exothermic reaction starting at 1163 K after Al was melted. The obtained mixture has been consolidated using pulsed-current sintering at 1223–1423 K. The sintered compact at 1223 K has had Fe peaks in the X-ray diffraction pattern and had magnetization. The exothermic reaction at 1163 K in the DTA curve has been a combustion synthesis of various Fe-Al intermetallic compounds from molten Al and Fe. The 75 vol% WC-FeAl sintered compact has been densified according to a sintering temperature with solid phase diffusion and increased FeAl content in the binder phase. The 75 vol% WC-FeAl sample sintered at 1423 K has had non-magnetization and Vickers hardness of 1470 Hv.

KEY WORDS

75 vol% WC-FeAl, pulsed current sintering, milling, combustion synthesis, FeAl, hard material

1 結 言

FeAl金属間化合物は耐酸化性や耐食性に優れる金属材料として期待されている^{1,2)}が、合成方法や加工性の問題からほとんど実用化されていない。しかし、このFeAl金属間化合物と硬質なWC粒子を混合して焼結したWC-FeAl超硬合金は硬質で耐酸化性に優れ、新しい超硬合金としての応用が期待される。Fe粉末、Al粉末およびWC粉末を出発原料としてアトライターを用いた湿式混合法により混合粉末を作製し、真空焼結で固化成形すると、ロックウエルAスケールの硬度がおよそ92HRA程度で高温における耐食性に優れる超硬合金となることが報告³⁾されている。ただ、このようなプロセスで得られた焼結体は室温における抗折強度が0.5GPaであり、従来の超硬合金の用途に応用することは困難であった。抗折強度を改善する方法としてBを添加する方法が報告^{4,5)}されているが、まだ超硬合金の強度とは隔たりがある。WC-FeAl超硬合金の機械的特性は結合相であるFeAl相の大きさや分散性に大きく左右され、微細なFeAl相を均質に分散させることでその焼結体の強度が改善される。そこで、FeAl相を均質で微細

に分散するため、メカニカルアロイング(以下、MAと記す)法を利用したWC-FeAl超硬合金の合成^{6,7)}が試みられている。しかし、WCを構成する炭素と結合相を構成するFeは反応しやすく、長時間のMA処理中に脆い化合物を生成する可能性が高い。また、素粉末を出発原料としてMAによりWC-FeAl合金を合成する場合には、結合相であるFeAl金属間化合物の形成過程も明らかになっていない。

そこで、本研究ではWC-FeAl超硬合金を構成する素粉末を出発原料として短時間のMA処理を行い、ミリング時間に伴う構成相の変化および焼結過程における結合相の変化について検討を行った。なお、焼結は還元雰囲気中で高速な昇温が可能なパルス通電焼結(以下、PCSと記す)を用いた。

2 実験方法

出発原料として、WC粉末(平均粒径2.5 μ m)、Fe粉末(アトマイズ粉末、約100 μ m粒径)およびAl粉末(99.9mass% Al、平均粒径20 μ m)を出発原料として、短時間のMA処理により75 vol% WC-FeAl (Fe-40at% Al)組成の粉末約40 gを作製した。

粉末の作製は、はじめにWC粉末とFe粉末およびWC量の0.2 mass%に相当する黒鉛粉末を遊星型ボールミルにより3.6 ks間MA処理した。MAは500 mlのクロム鋼製容器内に ϕ 5 mmと ϕ 10 mmのジルコニア製ボールを各100球ずつ充填し、減圧アルゴンガス雰囲気中でミリングした。遊星型ボールミルの自転および公転は170 r.p.m.とした。一度大気にもどした後、Al粉末を添加し、減圧アルゴンガス雰囲気に置換してさらに0.6 ks間ミリングを行った。得られた粉末(以下、3.6 ks MA+0.6 ks粉末と記す)の構成相をX線回折($\text{CuK}\alpha$)にて調べるとともに、加熱に伴う反応を熱分析により調べた。熱分析にはDTAを用い、アルミナ製パン内に粉末をいれてアルゴンガス気流中にて20 K/minの加熱速度にて測定を行った。なお、一般に長時間のミリング処理によりWCと結合相の分散性が改善すると考えられるため、比較としてWC粉末、Fe粉末および黒鉛粉末を同じ条件で180 ks間MA処理した粉末も作製し、Al粉末を添加して0.6 ks間混合して75 vol% WC-FeAl組成の粉末(以下、180 ksMA+0.6 ks粉末と記す)も合成した。

75 vol% WC-FeAl組成の3.6 ks MA+0.6 ks粉末をパルス通電焼結により約10 mm ϕ ×5 mmの円柱形状に固化成形した。焼結には、内径10 mmで外径30 mm、高さ30 mmの黒鉛製型を用い、焼結温度を1223 K、1323 K、1423 Kに変化させて焼結を行った。焼結温度は黒鉛型に5 mm程度挿入したR型熱電対により測定した。なお、焼結の雰囲気は10 Paの真空とし、50 MPaの加圧下にて焼結した。得られた各温度の焼結体の密度をアルキメデス法で測定するとともに、構成相をX線回折にて調べた。さらに、焼結体のマイクロ組織をSEMにて観察した。

3 実験結果および考察

3.1 短時間MAにより合成した75 vol% WC-FeAl粉末

3.6 ks MA+0.6 ks粉末と180 ks MA+0.6 ks粉末のX線回折パターンをFig.1に示す。いずれのX線回折パターンにおいてもWCピーク、FeピークおよびAlピークが観察された。一般のMAでは大きなエネルギーを粉末に付与するために鋼球などが用いられるが、本実験では比重の小さなジルコニア球を用いているため、180 ks間のMAにおいてもWCとFeの顕著な反応は生じなかったものと考えられる。しかし、180 ks間のMAを行った粉末ではWCのピークがブロード化するとともにそのピーク位置もわずかに低角度側にシフトしている。おそらく、長時間のMA中にWC粉末が粉砕されるとともに、FeとWCの界面でわずかな反応が生じているものと考えられる。この粉末を焼結すれば、おそらく焼結過程において M_6C ($\text{W}_3\text{Fe}_3\text{C}$ 等)化合物が生成するものと考えられる。しかし、180 ks間のMAを行った粉末においても容器やボールからのコンタミネーションはなく、硬質で比重の小さなジルコニアボールを用いた効果がでているものと考えられる。長時間のMA処理ではMA雰囲気中に残存する酸素の影響により酸化が進行し、180 ks MA+0.6 ks粉末は3.6 ks MA+0.6 ks粉末の5倍以上の酸素含有量であった。なお、180 ks MA+0.6 ks粉末は配合重量の92.3%を回収することができ、3.6 ks MA+0.6 ks粉

末では配合重量の98.5%を回収することができた。3.6 ks MA+0.6 ks粉末ではFe粉末の微細化効果は少ないものと考えられるが、容器やボールからのコンタミがない状態で配合重量のほぼ全量を回収できたことから目的組成の粉末を作製できるものと考えられる。

3.6 ks MA+0.6 ks粉末の加熱に伴う熱的变化をDTAにより測定した。得られたDTA曲線をFig.2に示す。図中Aで示した753 Kにおいて緩やかな発熱反応が観察された。これは、配

Fig.1 X-ray diffraction patterns of 75 vol% WC-FeAl powders milled for (a) 3.6 ks and (b) 180 ks.

Fig.2 DTA curve of 75 vol% WC-FeAl powder milled for 3.6 ks.

合した粉末の中で最も酸化しやすいAl粉末の表面層の酸化に伴う反応と考えられる。また、図中Bで示した 933K において吸熱反応が観察された。これは、Alの融点に対応していることから、表面が酸化したAl粉末の中心部分が溶解した反応と考えられる。なお、溶解したAlの体積膨張により表面の酸化皮膜は破れているものと考えられる。さらに加熱すると、図中Cの 1163 Kにおいて緩やかな発熱反応が観察された。これは、溶解したAlとFeが反応した反応と考えられ、燃焼合成反応と考えられる。Fe粉末とAl粉末を混合して加熱するとAlの溶解が生じるとすぐに燃焼合成反応が観察されるが、WC粉末を大量に含む本合金ではAlの溶解後 200 K以上加熱しないと燃焼合成反応が生じないことがわかった。得られたDTA曲線から、3.6 ks MA + 0.6 ks 粉末の焼結過程における粉末の挙動としては、下記のようなプロセスが考えられる。すなわち、得られた混合粉末は加熱過程においてAlが溶解し、1163 K 近傍にて熔融AlとFeが反応して結合相を形成するものと考えられる。本研究のように粉末を黒鉛型に充填して真空中で加熱する場合には、雰囲気が還元雰囲気であるためAl粉末の低温での酸化は防止できるものと考えられる。Alの液体が生成した後、さらに 200 K以上加熱するまで溶解したAlが存在するため、この温度域で加圧すれば熔融Alを成形助剤として緻密な成形体を作製できるものと考えられる。また、1163 Kの燃焼合成反応では $\text{Fe} + \text{Al} \rightarrow \text{Fe-Al}$ 金属間化合物の生成に伴う体積収縮のため、成形体中に微細な空隙が生成することが予想される。そのため、緻密な成形体を得るためには、

さらに高温での焼結が必要になるものと考えられる。なお、Fig.2のDTA曲線は発熱あるいは吸熱反応が小さいため、ベースラインの補正は行っていない。

3.2 75 vol% WC-FeAl のパルス通電焼結

得られた 3.6 ks MA + 0.6 ks 粉末を 1223 K, 1323 K および 1423 K にてパルス通電焼結により固化成形した。1223 K および 1423 K にて得られた焼結体の SEM 組織を Fig.3 に示す。型温度は試料温度より低くなっているため、いずれの温度においてもDTA曲線の結果から燃焼合成反応が生じているものと考えられる。しかし、Fig.3 (a) の焼結体はコントラストの違いから複数の相で構成されているものと考えられる。また、 $10\mu\text{m}$ 以下のボアも多く残存しており、DTA で観察された燃焼合成反応では目的とするFeAl相のみを合成することはできず、緻密な焼結体にはならないことがわかる。焼結温度を 1423K にすると、Fig.3 (b) に示すように緻密な焼結体となり、WC 粒子間を結合相が充填した複合体となった。本プロセスにおける 75 vol% WC-FeAl 合金の緻密化には、燃焼合成反応後の加熱による焼結が必要であることがわかった。なお、加圧をしているにもかかわらず 1423 K の焼結において、黒鉛型から液相のしみだし(焼結体におけるばりの生成)が観察されなかったことからFeAlの液相は生成していないものと考えられる。

焼結温度に伴う焼結体の密度変化を Fig.4 に示す。焼結温度が高くなるにしたがい、焼結体の密度は直線的に増加している。いずれの焼結温度もDTAで観察された燃焼合成反応温度以上であり、本合金の緻密化は燃焼合成反応後の Fe-Al 金属間化合物を介した焼結機構に依存するものと考えられる。1423 K ではほぼ理論密度まで達しており、それ以上加熱すると黒鉛型から液相が流出する現象が観察された。パルス通電焼結による加圧下での焼結においては、固相拡散により緻密

Fig.3 SEM images of 75 vol% WC-FeAl sintered at (a) 1223 K and (b) 1423 K.

Fig.4 Density of 75 vol% WC-FeAl sintered by pulsed current sintering plotted against sintering temperature.

化が進行するものと考えられる。各温度の焼結体の構成相を調べるため、X線回折を行った結果をFig.5に示す。SEM観察の際の予測通り、1223 Kの焼結体ではFeや Fe_2Al_5 金属間化合物が生成していることがわかる。熔融AlとFe粒子の界面においてAlリッチな金属間化合物やFeリッチな金属間化合物が複数存在していることも予想されるが、X線回折ピークが小さいため相を同定することはできなかった。1323 Kになると、Feはほとんど残存しておらず、配合組成から予測されるFeAl相の量が増加してきており、1423 Kでは結合相はほとんどFeAl相になっているものと考えられる。これを確認するため、アルニコ磁石を焼結体に近づけてみると、Fig.6のように1223 Kの焼結体は磁石についた。1323 Kの焼結体にはわずかに磁性が残っているが、1423 Kの焼結体ではほとんど磁性が認められなかった。組成幅のあるFeAl金属間化合物におい

Fig.5 X-ray diffraction patterns of 75 vol% WC-FeAl sintered at (a) 1423 K, (b) 1323 K and (c) 1223 K by pulsed current sintering.

Fig.6 Magnetic and nonmagnetic 75 vol% WC-FeAl samples sintered at various temperatures.

てAl量が36at% Al以上のものは非磁性であることから、焼結温度が高くなるほど目的組成のFeAl相が合成されているものと考えられる。

以上のことから、本プロセスにおける焼結機構は下記のように考えられる。加熱に伴ってAl液相が生成した後、Fe粒子との燃焼合成反応が生じるが、この時点では複数のFe-Al系金属間化合物が生成し、多数の微細な孔も生じているものと考えられる。さらに加熱を続けると、固相拡散によりFeAl相を生成しながら焼結が進行し、緻密な焼結体になるものと考えられる。

1423 Kの焼結体の微細組織をSEMにて高倍率で観察すると、Fig.7に示すようにWC粒子(Fig.7の白色部)間をFeAl相(Fig.7の灰色部)が充填していることがわかる。本焼結体のビッカース硬度は1470 Hvであり、ビッカース圧痕の周辺にはFig.8のようにわずかにクラックが発生した。本合金の実用化には結合相量を検討して、さらに靱性を改善する必要があるものと考えられる。しかし、同一粒度で比較した場合、従来のCoを結合相とする超合金に比べると、25 vol%の結合相量ではFeAl相を結合相にした方が300 Hv程度硬度は高くなっており、高硬度の素材を供給できるものと考えられる。

Fig.7 Microstructure of 75 vol% WC-FeAl sample sintered at 1423 K.

Fig.8 Microstructure of 75 vol% WC-FeAl sample sintered at 1423 K in surroundings of Vickers hardness indentation.

4 ま と め

WC粉末, Fe粉末, 黒鉛粉末およびAl粉末を出発原料として, 遊星型ボールミルを用いた短時間のメカニカルアロイング法により75vol%WC-FeAl (Fe-40at%Al)組成の粉末を合成した. 本粉末の加熱時における結合相の変化を詳細に調べ, 燃焼合成反応を利用したWC-FeAl超硬合金の焼結プロセスを検討した. その結果, 以下の結論が得られた.

- (1) WC粉末, Fe粉末およびC粉末をジルコニアボールで3.6ks間メカニカルアロイング処理し, Al粉末を添加してさらに0.6ks間ミリングすると, WCとFeの反応のない75vol%WC-Fe-Al-C混合粉末が配合粉末に対して98%以上回収することができた.
- (2) 得られた75vol%WC-Fe-Al-C混合粉末は, WC, Fe, Alで構成されており, 加熱することによりAlが溶解した後, 1163 Kで燃焼合成反応を示した. 燃焼合成反応では配合組成に対応したFeAl相が直接形成されるのではなく, FeやAlリッチのFe-Al金属間化合物相が生成した.
- (3) 金属間化合物の生成に伴う体積収縮により微細なポアが生成するが, さらに加熱することで固相拡散によりFeAl相の量が多くなり, 緻密化が進行した. 緻密な75vol%WC-FeAl合金を作製するにはパルス通電焼結において1423 Kの加熱が必要であり, 得られた焼結体は1470 Hvの硬度を示した.

文 献

- 1) R.S.Sunder and S.C.Deevi: "High-temperature strength and creep resistance of FeAl", *Materials Science and Engineering*, **A357**(2003)124-133.
- 2) M.Fukunaga, M.Machida and K.Kobayashi: "Sintability of cemented carbides containing aluminium in binder phase", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **42**(1995)422-426.
- 3) K.Kobayashi, K.Miwa, M.Fukunaga and M.Machida: "Preparation of hard metal bonded with Fe-Al alloy", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **41**(1994)14-17.
- 4) M.Ahmadian, D.Wexler, T.Chandra and A.Calka: "Abrasive wear of WC-FeAl-B and WC-Ni3Al-B composites", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **23**(2005)155-159.
- 5) A.Matsumoto, K.Kobayashi, T.Nishio and K.Ozaki: "Effect of boron addition on structure and mechanical properties of FeAl-WC composites", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **49**(2002)1089-1093.
- 6) A.Matsumoto, K.Kobayashi, K.Ozaki and T.Nishio: "Fabrication of FeAl-WC composite using mechanical alloying", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **48**(2001)986-989.
- 7) A.Matsumoto, K.Kobayashi, T.Nishio and K.Ozaki: "Synthesis of Fe-40at%Al+WC powders by mechanical alloying and the mechanical property of the composites", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **52**(2005)146-150.
- 8) K.Kobayashi and K.Sakazaki: "Forming of FeAl intermetallic compound with Al liquid", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **42**(1995)1247-1251.