研 究

WC-FeAl 超硬合金の TZS 法による棒状成形体のニアネット成形

尾崎 公洋^{☆1}, 多田 周二^{☆1}, 小林 慶三^{☆1}, 澗張 光広^{☆2}, 佐々木 賢^{☆2}^{☆1}(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.^{☆2}(株)サン・アロイ, 〒925-0375 石川県羽咋郡志賀町若葉台 26.

Near-net-shaping of Rod Compact of WC-FeAl Alloy by Traveling Zone Sintering

Kimihiro Ozaki^{☆1}, Shuji Tada^{☆1}, Keizo Kobayashi^{☆1}, Mitsuhiro Mabari^{☆2} and Ken Sasaki^{☆2}^{☆1}National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Material Research Institute for Sustainable Development, 2266-98 Anagahora, Shimoshidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan.^{☆2}San Alloy Corp., 26 Wakabadai, Shikamachi Hakui-gun, Ishikawa 925-0375, Japan.

Received April 22, 2010

SYNOPSIS

Rod shape compacts and cylindrical shape compacts of WC-FeAl were prepared by TZS (Traveling Zone Sintering). The TZS method is a kind of electrical current sintering. Electrodes slide on graphite outer die at a constant speed, and a long object is sintered by a heated region moving. Using WC-40 vol% FeAl powder, a rod sintered compact was produced by the TZS at 1280–1350 degree C at a moving speed of electrodes of 0.7 mm/min. At 1280 degree C, the rod shaped compact included with 38 vol% FeAl was homogeneously produced. The hardness of center axis region of the rod was HRA 87 except the sintering start region of the rod. In the sintering start position of the rod, a region of FeAl-rich phase exists and the length of the region was about 10 mm. However, at 1300 degree C, the region of FeAl-rich phase was 15 mm in length. Higher sintering temperature leads to wider FeAl-rich phase. Additionally, a cylindrical compact was produced by using graphite rod as a core.

KEY WORDS

iron aluminide intermetallic compound, tungsten carbide, mechanical alloying, cemented carbide, electrical current sintering

1 緒 言

炭化タングステン粉末をコバルトで結合することにより複合させた超硬合金は、切削工具や金型用素材として工業部品を製造するためには不可欠な工具材料である。しかし、コバルトの資源リスク、価格高騰等の懸念から、コバルトに代わる結合材料を探索する必要が出てきた。その候補材料として FeAl が検討されている¹⁾。WC-FeAl 超硬合金の特徴として、耐熱性に優れることが挙げられる。従来の WC-Co 超硬合金は Co の酸化のため、高温での使用には不適当であった。一方、WC-FeAl 超硬合金は、高温での耐酸化性の高い FeAl²⁾ を結合相とするため、耐熱性に優れていることが指摘されている³⁾。そこで、WC-FeAl 超硬合金を金型用素材として使用することで、耐熱性に優れた温・熱間鍛造用金型としての応用を検討している。

金型を製造する上で、ニアネットシェイプで形状を作り込むことは、素材量の低減、焼結にかかる省エネルギー、後工

程での加工量の削減などのメリットがあり、重要な要素である。そこで、WC-FeAl 粉末の焼結をニアネットシェイプで行うための方法として、トラベリングゾーンシンタリング法⁴⁾ (TZS 法) を用いた。TZS 法は通電焼結法の一つであるが、従来の通電焼結法とは異なり電極を横に配置し、加圧方向と電流が流れる方向を垂直に配置している。これにより、電極と黒鉛型の相対位置を移動させることができ、通電されている領域を長手方向に移動させることが可能となる。高温部を移動させることにより長手方向に連続的に焼結させることによって、一般的に加圧焼結法では困難な長尺の成形体が作製できる。本研究では、WC-FeAl 超硬合金をニアネット成形するために、TZS 法により、WC-FeAl を焼結する条件を確認し、長尺成形体の作製、および筒状成形体の作製を試みた。

2 実験方法

混合装置 (アトライター) により WC 粉末, Fe 粉末および

Al粉末をWC-40vol%FeAl組成に混合した粉末を用いた。このときFeとAlの量はFe-40at%Alになるように調整している。混合粉末を、内径8mm、外径30mm、長さ160mmの黒鉛型に充填し、焼結温度を1280℃～1350℃まで変えた時の焼結体の成形状態を比較した。通常粉末と黒鉛型の間に挟む黒鉛シートは、本実験においては使用していない。TZS法の概略図をFig.1に示す。幅20mmの電極を横から黒鉛型に接触させ、上下に黒鉛型を移動させることで、加熱領域を移動させる。本実験では、電極を黒鉛型の下方にセットし、黒鉛型を下に移動させた。相対的な位置関係として、電極が黒鉛型の下から上に移動することになる。TZS法における主な焼結条件は、昇温速度、電極移動速度、焼結荷重がある。設定した各焼結条件を、昇温速度30℃/min、電極移動速度0.7mm/min、荷重を2.5kNとした。焼結開始地点での焼結温度が設定温度に達してから黒鉛型の移動を開始させた。荷重は焼結温度に達するまでに一定値になるように設定する。焼結温度は電極に挟まれている領域の電極間の隙間を通して、黒鉛型の外側を放射温度計により測定した。作製した長尺成形体は、純水を使用したアルキメデス法による比重測定を行い、換算により密度を求めた。また、光学顕微鏡および走査電子顕微鏡により断面の組織観察を行った。得られた組織から画像処理により、FeAl相の体積分率を求めた。さらに、硬度はロックウェル硬度計により測定した。

筒状の焼結体を作製するために、粉末を型に充填する際中央に黒鉛棒を入れて焼結を行った。黒鉛型の外径30mm、内径15mmとし、直径8mmの黒鉛棒を使用し、外径15mm、内径8mmのWC-FeAlの筒状焼結体を作製した。

Fig.1 Illustration of the TZS (Traveling Zone Sintering) method.

3 実験結果および考察

3.1 TZSによる長尺成形体

焼結中の温度変化、荷重、収縮、電極移動速度の関係をFig.2に示す。一例として焼結温度1300℃の場合を示す。荷重を2.5kNまで上昇させ、加熱領域が所定の温度に達した後、リムを一定速度(0.7mm/min)でスライドさせ、加熱領域で順次焼結を行うことにより、直径8mm長さ約50mmの長尺焼結体を作製した。TZS法により各焼結温度で作製した焼結体の外観をFig.3に示す。焼結直後は成形体表面と黒鉛が反応して、成形体表面に黒鉛が付着しているため、外周の黒鉛を旋盤にて切削除去している。切削後の直径は、黒鉛型内径と同等の約8mmを示した。いずれの試料も焼結方向は左から右である。各焼結温度で、外観に大きな違いは見られず、いずれも棒状の焼結体を作製されていることがわかる。いずれも部分的に、径が小さくなり黒鉛が付着していない領域(写真中の未光沢領域)が観察される。この部分は焼結開始位置に近い領域であり、焼結開始から焼結温度に到達するまでの20min間、電極が留まっていた領域に相当する。

いずれの温度においても同重量の粉末を充填しているが、焼結温度が低いほど成形体は長くなっている。そこで、各焼結体の密度を測定したところ、Fig.4のような関係が得られた。焼結温度1300℃以上でほぼ一定になり、その密度は約13g/cm³となることがわかる。ただし、1300℃を越えると、黒鉛型からFeAlの溶融物が明確に流れ出るのが認められた。FeAlの融点は1310℃であり⁵⁾、加圧焼結によってFeAl溶液が絞り出されたためである。WC-40vol%FeAl組成が100%緻密体を形成したときの密度は、WCの理論密度⁶⁾15.669g/cm³、FeAlの理論密度⁷⁾5.581g/cm³を用いて求めると11.6g/cm³となる。1280℃における焼結体の密度は11.8g/cm³であり、これは焼結体がWC-38vol%FeAl組成になっていることに相当する。さらに焼結温度1300℃以上の焼結体では、30～26.5vol%程度のFeAl量に相当する。このように密度から予想されるFeAlの体積分割と焼結温度をFig.4に密度と併せて記す。すなわち、焼結によって、FeAlが減少しており、焼結温度1280℃では数%程度の減少にとどまるが、1300℃以上になると減少量は増加することが分かる。融点直下の1300℃では黒鉛型付近のFeAlが部分的に溶融することによって、黒鉛型に侵入し、

Fig.2 Relationship between temperature, load, stage position, shrinkage and time during TZS.

Fig.3 Photographs of traveling-zone-sintered rod samples at (a) 1350°C, (b) 1320°C, (c) 1300°C and (d) 1280°C.

Fig.4 Dependence of sintering temperature on density of sintered rods.

FeAl量が減少したと考えられる。

Fig.5には、黒鉛棒を中子として使用し、WC-FeAlを焼結し、焼結後に黒鉛棒を切削除去して作製した筒状成形体の外観を示す。一例として焼結温度1300°Cの場合を示している。外径15mm、内径8mm、長さ40mmの筒状焼結体が作製できていることがわかる。

3.2 成形体断面観察

焼結温度1280°Cで成形した棒状試料の中心付近の断面をSEMにより観察した結果をFig.6に示す。白く見えている部分がWCの粒子であり、グレーの領域がFeAl相である。WCが比較的良く分散していることがわかる。棒状試料の種々の位置での断面のSEM写真から、画像処理によりFeAl相の体積割合を算出すると、26.8~28.6vol%，平均27.8vol%となった。このことから、非常に均質な焼結体ができていることが分かる。ただし、画像処理で求めた体積分率は、先に述べた

Fig.5 Cylindrical sample by TZS with graphite rod at 1300°C. The size is 15 mm in outside diameter and 8 mm in internal diameter and 40 mm in length. The graphite rod was removed.

密度から換算した体積分率より低くなっている。これは、画像処理ではWC粒子間の狭い空間に入り込んだFeAl相を認識できないため、見かけ上FeAl相の割合が低くなったものと思われる。

棒状試料を約6~8mm間隔で切断し、それぞれの切片の密度を測定した結果をFig.7に示す。併せて計算によって求めたFeAlの体積分率も示す。横軸は、棒状試料の焼結開始端から

Fig.6 Reflected electron image by SEM of traveling-zone-sintered rod at 1280°C. Gray regions and white regions are an FeAl phase and WC particles, respectively.

Fig.7 Relationship between density and position of traveling-zone-sintered rod at 1280°C.

の長手方向の距離を示し、切断した試料の中心位置が密度を代表する点として表示している。焼結開始位置の密度が極端に低く、それ以外の位置では密度が徐々に高くなっている。FeAl量に換算すると、焼結開始位置のFeAl割合が50 vol%以上あり、そこから離れると38から30 vol%に徐々に減少する。すなわち、焼結する際の下側にFeAlが多く存在し、上になるに従ってFeAlが減少することになる。1280°CはFeAlの融点近傍なので、FeAlが移動しやすい状態であり、FeAlは焼結中にWC粒子の間隙をぬって、重力によって微量に下のほうに(焼結開始領域の方に)移動するものと思われる。全体的にFeAl量が減少するのは、黒鉛型に接触しているところで、FeAlが黒鉛型の空隙部分に入り込むためである。先に述べた画像処理によるFeAlの変化量は2 vol%程度であったが、焼結開始位置を除くと、密度から換算したFeAlの変化量は8 vol%程度であり、画像処理では捉えきれない領域でのFeAl量の変化が影響しているものと思われる。

焼結温度1300°Cで成形した試料の断面の外観をFig.8に示す。光の反射の違いでボトル状の跡を見ることができる。ボト

Fig.8 Photograph of traveling-zone-sintered rod at 1300°C. FeAl volume fractions are 40% at point A, 23% at point B, 24% at point C and 12% at point D.

Fig.9 Relationship between density and position of traveling-zone-sintered rod at 1300°C.

ルの細くなっている部分は焼結開始位置に相当する。すなわち、写真の右から左に焼結されていることになる。棒状成形体の断面の組織をSEMにより観察し、FeAlの体積割合を計算すると、ボトルの口の部分(点A)は40%、その外側(点B)は23%、試料中心付近の中心部(点C)は24%、その外側(点D)は12%であった。このことから、光の反射によって見える形状はFeAl量の違いによって発生するものであることがわかる。焼結温度1300°Cにおいて、焼結開始位置でのFeAl量は1280°Cの場合と同じように、他の領域より多くなっているが、これに加えて径方向にもFeAl量が変化することがわかる。この試料を約5 mm間隔で切断し、それぞれの密度を測定した結果をFig.9に示す。また、計算したFeAlの体積割合を併せて示す。このグラフから、焼結開始位置の15 mm幅で密度が低くなっていることがわかる。1280°Cの場合、密度が低い領域、すなわちFeAl相が多い領域は10 mm程度であるので、焼結温度が高温になることにより、FeAl量が増加する領域が増えていることがわかる。また、焼結温度が高くなるとFeAlの流動性が増加し、黒鉛型への侵入が容易になるために、径方向にFeAlの分布が現れやすくなり、表面でのFeAl量が減少すると思われる。1280°Cにおいても、詳しく観察すると表面でのFeAl量が少なくなっている領域が観察されるが、非常に薄い層に限定されている。

焼結温度1280℃と1300℃の棒状成形体の中心軸上の硬さをそれぞれ測定した結果をFig.10に示す。焼結開始位置では、FeAl量が多いので硬度は低下しているが、その他の領域では、焼結温度によらずHRA 87と一定値を示している。このことから、成形体の中心軸上では、焼結開始領域を除いて、ほぼ様な組織となっていることがわかる。

4 ま と め

トラベリングゾーンシンタリング法(TZS法)を用いて、WC-40vol%FeAl粉末を焼結し、直径8mm長さ50mmの棒状成形体および外径15mm内径8mm長さ40mmの筒状成形体を得た。焼結温度の検討および成形体の特性について以下の結果が得られた。

焼結温度が1280℃の場合、密度から換算されるFeAl量は38vol%となり、使用した粉末のWC-40vol%FeAlに近い。一方、1300℃以上になると、粉末から10vol%以上のFeAlを消失していることがわかった。焼結後黒鉛型に張り付いていることから、黒鉛型内に侵入している物と思われる。

焼結温度1280℃の時に、焼結開始位置の約10mmの領域を除いた両端のFeAl量が8vol%程度の差があるものの、ほぼ均質な棒状成形体を形成できていることがわかった。特に、棒の中心軸上の硬度は焼結開始領域を除く両端の間でHRA 87となり、ほぼ一定値を示した。

焼結温度が1300℃になると、FeAlの融点直下となりFeAlの移動が顕著に表れ、焼結開始領域15mmでFeAlの量がその他の領域に比べ増加していることがわかった。この領域を除く両端では、FeAl量が4vol%程度しか差が無く、ほぼ均質であることがわかった。また、この領域の硬度もHRA 87で一定であった。ただし、径方向にFeAl量の分布が顕著に見られた。

いずれの温度においても、焼結開始位置におけるFeAl量が多くなっていることから、均質な棒状焼結体を得るためには、この領域を除外する必要がある。

中子として黒鉛棒を使用することで筒状の成形体を作製することができた。ただし、焼結後黒鉛棒を削り取る必要がある。

Fig.10 Dependence of hardness on position of traveling-zone-sintered rods at 1280℃ and at 1300℃.

文 献

- 1) 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.
- 2) H.J. Grabke: "Oxidation of NiAl and FeAl", Intermetallics, 7 (1999)1153-1158.
- 3) 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.
- 4) S. Tada, H. Hashimoto, and Z. M. Sun: "Fabrication of Thin Zirconia Rod Using a Traveling-Zone Sintering Method", Mater. Trans., 46(2005)2073-2076.
- 5) Binary Alloy Phase Diagrams second edition: T.B. Massalsky, ASM International, (1990).
- 6) PDF-51-939, ICDD.
- 7) PDF-65-985, ICDD.