研究論文

FeAl₂ 粉末と Fe 粉末を用いた WC-FeAl の作製

加藤 清隆*, 松本 章宏, 下島 康嗣, 細川 裕之, 古嶋 亮一

産業技術総合研究所 構造材料研究部門, 〒463-8650 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98

Preparation for WC-FeAl Hard Metal Using FeAl₂ and FeAl Powder

Kiyotaka KATOU*, Akihiro MATSUMOTO, Koji SHIMOJIMA, Hiroyuki HOSOKAWA and Ryuuichi FURUSHIMA

Structural Materials Research Institute, National Institute of Advanced Science and Technology,
2266-98 Anagahora, Shimoshidami, Moriyama, Nagoya 463-8560, Japan.

Received May 24, 2015; Revised June 29, 2015; Accepted July 3, 2015

ABSTRACT

The preparation for WC-FeAl hard metal was investigated using FeAl₂ (Fe-50 mass% Al) powder and pure-Fe powder as the materials of binder phase. Powder mixtures of WC, FeAl₂ and pure-Fe which compositions were WC-25 vol% (Fe-X at% Al), (X = 0, 10, 20, 30, 40, 50, 67) were compacted to test-pieces and sintered in vacuum of 10⁻³ Pa order at 1050 °C, 1250 °C and 1450 °C for 1 hr. By the analyses of SEM, XRD and WDS, the following results obtained; (1) FeAl₂ powder reacted with pure-Fe powder to FeAl alloy below melting point (1170 °C) of FeAl₂. (2) On the microstructures of the WC-25 vol% (Fe-0, 10 and 20 at% Al) compacts sintered at 1450 °C, η-phase of W-Fe-Al-C was observed besides WC and FeAl alloy.

Powder mixtures of (1) WC, FeAl₂ and pure-Fe, (2) WC and FeAl (Fe-40 at% Al) alloy which composition was WC-25 vol% (Fe-40 at% Al) were wet-milled for 48 h. Sintered compacts were prepared using the milled powders. Transverse rupture strength and Vickers hardness of both compacts were almost equal level of 1.6 GPa and 1300 HV respectively when they were sintered at 1450 °C and 1475 °C. Both compacts had fine and homogeneous structures.

KEY WORDS

WC-FeAl, FeAl₂, pure-Fe, FeAl alloy, Mechanical property

1 緒 言

WC-Co 超硬合金は切削工具用材料, 金型材料など広汎に使用されている。しかし, Co は耐酸化性に劣るため, 高温環境下での使用には限度がある。また, Co は希少金属に指定されており, 将来的には供給が不安定になる恐れがある。加えて新たに特定化学物質に指定され, 人体への悪影響を低減するため作業環境に一定の制限を受けることとなった。このような背景のもと, 金属間化合物 FeAl を結合相とする WC-FeAl 超硬合金の研究に取り組んできた^{1,2)}。FeAl は, 構成元素の Fe, Al とも地球上に豊富に存在し, また耐酸化性に優れているので, WC-Co 超硬合金の代替材料として有力である。これまで結合相である FeAl の原料粉末として①金属粉末の Fe 粉末と Al 粉末¹⁾, 及び②金属間化合物 FeAl (Fe-40 at% Al) 粉末^{1,2)}, を使う方法を検討してきた。①の方法は

湿式混合処理を行うと Al 粉末が溶媒と反応する可能性が高いという問題点がある。②の方法は粒径の小さい FeAl 粉末を使用することによって緻密な焼結材が得られたが, 現状では微粉末の FeAl は入手が困難かつ高価である。本研究では結合相成分の原料として, 粉末組成が Fe-50 mass% Al 粉末と純鉄の粉末を使用した WC-FeAl 焼結体の作製を検討した。さらに, これまで使用してきた FeAl 粉末を用いて作製した WC-FeAl と機械的特性等を比較した。

2 実験方法及び実験条件

実験に使用した Fe-50 mass% Al 粉末 (正栄産業製) の SEM 像を Fig. 1 に示す。粉末の元素比率が FeAl₂ であり, かつ X 線回折 (XRD) の測定からほとんど FeAl₂ のピークより構成されていたので, 以後 FeAl₂ 粉末と称することとする。この粉末は粒径 300 μm 以下で平均粒径 D₅₀ は 90 μm であった。

FeAl₂ 粉末と Fe 粉末 (4 μm, 高純度化学製) 及び WC 粉末

*Corresponding author, E-mail: kiyotaka.katou@aist.go.jp

Fig. 1 SEM image of Fe-50 mass% Al powder.

(WC-25, 2.5 μm, 日本新金属製) を WC-25 vol% (Fe-X at% Al), (X = 0, 10, 20, 30, 40, 50, 67) の組成に配合して自動乳鉢で 1 hr 混合した。なお, WC-25 vol% (Fe-0 at% Al) は WC 粉末と Fe 粉末のみ, WC-25 vol% (Fe-67 at% Al) は WC 粉末と FeAl₂ 粉末のみの配合である。

これらの混合粉末を使って, 加圧力 100 MPa で圧粉体 (長さ 20 mm, 幅 5 mm, 厚さ 3.5 mm) を作製し, 所定の温度で真空度が 10⁻³ Pa オーダーの真空焼結を行った。焼結温度については以下に示す考え方にに基づき決定した。Fe-Al 二元系状態図³⁾より, FeAl₂ の融点は 1170 °C となっている。また, 前報²⁾より WC-FeAl は 1300 °C 付近より WC と FeAl の反応による液相が発生し, 焼結体の緻密化に寄与することが明らかになっている。そこで, ① FeAl₂ の融点 (1170 °C) 以下の 1050 °C, ② FeAl₂ の融点以上で WC-FeAl の液相出現温度以下の 1250 °C, ③ WC-FeAl の液相出現温度以上の 1450 °C, の三段階とした。焼結時の昇温速度は 300 °C/hr, 焼結温度で 1 hr 保持後, 真空を保ったまま室温まで炉冷した。

X 線回折 (XRD) により, これらの焼結体の相の同定, 反応生成物の確認を行った。1050 °C の焼結体は焼結前に比べてほとんど収縮がなくまだ多孔体の段階であったので, 砕いて粉末化し, また 1250 °C と 1450 °C の焼結体は表面を 300 μm 程度落として研磨により鏡面として, XRD 測定に供した。また, 1250 °C と 1450 °C 焼結体では SEM 観察, EPMA での分析を行った。

次に原料粉末として, ① WC 粉末 + FeAl₂ 粉末 + Fe 粉末, ① WC 粉末 + FeAl (Fe-40 at% Al) 合金粉末 (6.5 μm, 共立マテリアル製) の二種類の組み合わせで, それぞれ WC-25 vol% FeAl (Fe-40 at% Al) の組成に配合して, ステンレス鋼製で容量 420 ml の容器に粉末総量 120 g を入れて転動型ボールミルによる湿式混合・粉碎を行った。粉碎ボールは φ7 mm の超硬ボール, 湿式溶媒はアセトンを使用して, 混合時間は 48 hr とした。湿式混合終了後, アセトンと粉末からなるスラリーを室温で 3 時間程度乾燥した。湿式混合後の粉末をレーザー回折式粒度分布測定機による粒度分布の測定に供した。次に前述と同じ寸法の圧粉体を作製し, 真空焼結により焼結温度が 1400 °C から 1500 °C の数段階の焼結体を作製した。なお,

昇温速度等の焼結条件は前述の通りである。得られた焼結体について水アルキメデス法による密度測定, SEM による断面組織観察, XRD による組成の確認, EPMA による分析を行った。さらに, 機械的特性として抗折試験及びビッカース硬度試験 (荷重 294 N) を行った。抗折試験はスパン 10 mm の三点曲げで, 圧下速度 1 mm/min, 試験数 N = 8 として, 抗折力はそれらの平均値で示した。ビッカース硬度試験については試験荷重を 294 (N), 試験数 N = 6 として, 硬度はそれらの平均値で示した。

3 実験結果及び考察

Fig. 2 に 1250 °C で焼結した試料断面の SEM 組織を示す。結合相原料が FeAl₂ のみの Fe-67 at% Al では 100 μm 以上の空隙が多数存在するが, これは添加した FeAl₂ 粒子が融点以上になったため溶解して, 硬質相である WC 粒子の空隙に拡散・移動したために出来た空隙と考えられる。ところが, 結合相が Fe-10 at% Al ~ Fe-50 at% Al までは添加した FeAl₂ 粒子が存在している。まだ溶解した形跡がみられないため, 組成が元の FeAl₂ とは異なる可能性がある。そこで, EPMA の WDS によりこの FeAl₂ 粒子中の Fe と Al の定量分析を行った。その結果を Table 1 に示す。いずれの組成でも, FeAl₂ 粒

Fig. 2 SEM images of WC-25 vol% (Fe-X at% Al) compacts sintered at 1250 °C. X = (a): 0, (b): 10, (c): 20, (d): 30, (e): 40, (f): 50, (g): 66.7.

Table 1 Amount of Fe and Al analyzed by WDS for the FeAl_2 particle in microstructure sintered at 1250 °C.

Nominal composition of binder phase	Fe (at%)	Al (at%)
Fe-10 at% Al	85.2	11.6
Fe-20 at% Al	78.6	19.3
Fe-30 at% Al	70.2	27.9
Fe-40 at% Al	59.8	38.6
Fe-50 at% Al	50.6	47.1

子の構成比は FeAl_2 元来の比率である $\text{Fe}/\text{Al} = 33/67$ (at%) ではなく、添加した Fe を含む目的とする FeAl 合金の組成に近い値となっている。この結果から、1250 °C の段階ですでに添加した Fe 粉末は FeAl_2 粒子中にはほぼ完全に拡散していると考えられる。Fe-Al 系では Fe 量が増えると融点が増えるので³⁾、 FeAl_2 の融点以上の 1250 °C になってもまだ溶融せずにその形状が保持されている。なお、定量分析の結果 W と C が 1 at% 程度検出されたが、これは硬質相の WC より拡散したものと考えられる。

Fig. 3 に 1450 °C で焼結した試料断面の SEM 組織を示す。 FeAl_2 粒子はいずれの組成でも空隙となっているのが観察される。これは、結合相の FeAl 合金と硬質相の WC の液相出現温度以上となったため、 FeAl 合金が溶融して WC 粒子間隙に拡散・移動したためと考えられる。また、結合相が Fe-0 at% Al, Fe-10 at% Al, Fe-20 at% Al までは図中に矢印で示した異相が観察される。この異相については、次の X 線回折の結果より考察する。

Fig. 4 は 1450 °C 焼結体断面の X 線回折曲線である。Fe-30 at% Al ~ Fe-67 at% Al までは硬質相である WC、結合相である FeAl 合金のピークのみで構成されている。一方で、Fe-0 at% Al, Fe-10 at% Al, Fe-20 at% Al では $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ (ICDD 01-089-2579) あるいは $\text{Fe}_2\text{W}_2\text{C}$ (ICDD 01-072-1987) など、Fe と W の複炭化物である η 相と一致するピークが確認された。なお、 η 相は通常 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ (M_6C) のみを示す場合が多いが、本研究では図 4 の◆のピークを η 相と称することとする。Fig. 3 の Fe-0 at% Al ~ Fe-20 at% Al に観察される異相は η 相であると考えられる。EPMA の WDS により、この η 相の組成を定量分析を行った。その結果を Table 2 に示す。いずれの結合相組成でも C 量が 17~20 at%, W が約 40 at% となった。また、結合相組成が Fe-10 at% Al, Fe-20 at% Al 以外は Fe の他に Al も検出されていることから、 η 相中には Al も含まれていると考えられる。WC-Fe 系合金に関する過去の研究でも^{4,5)}、WC 粉末と Fe 粉末を焼結すると η 相 ($\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$) が形成されることが示されているが、原料に炭素粉末を添加することにより η 相の生成が抑制されるとしている。本研究でも結合相の Fe 量が多い場合に η 相が生成していることから、Fe が原因となる C の不足が η 相形成の原因であると推察される。

Fig. 5 は焼結温度が 1050 °C, 1250 °C 及び 1450 °C における X 線回折曲線において、結合相の FeAl 合金のピーク位置の差異を明瞭に表示するため、 $2\theta = 41^\circ \sim 50^\circ$ の範囲のみ

Fig. 3 SEM images of WC-25 vol% (Fe-X at% Al) compacts sintered at 1450 °C. X = (a): 0, (b): 10, (c): 20, (d): 30, (e): 40, (f): 50, (g): 66.7.

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of cross sections for WC-25 vol% (Fe-X at% Al) compacts sintered at 1450 °C. X = (a): 0, (b): 10, (c): 20, (d): 30, (e): 40, (f): 50, (g): 66.7. ■: WC, ●: FeAl alloy, ◆: η -phase.

を表示したものである。硬質相 WC のピーク位置は焼結温度、結合相の組成に依らず一定である。1050 °C の焼結では FeAl 合金のピークは Al 量が増加するほど低角側に移動している。ただし、20, 30, 40 at% Al ではほとんど同じ位置にあ

Table 2 Amount of Fe, Al, W and C analyzed by WDS for η -phase in the microstructure sintered at 1450 °C.

at%	Nominal composition of binder phase		
	Fe-0 at% Al	Fe-10 at% Al	Fe-20 at% Al
Fe	39.2	34.8	31.8
Al	—	7.8	10.5
W	41.2	39.9	40.0
C	19.6	17.4	17.8

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of cross sections for WC-25 vol% (Fe-X at% Al) compacts sintered at 1050 °C, 1250 °C and 1450 °C. X = (a): 0, (b): 10, (c): 20, (d): 30, (e): 40, (f): 50, (g): 66.7.

る. Fe-0 at% Al 及び Fe-40 at% Al における回折ピークはそれぞれ 2θ で 44.73°, 44.19° となり, Fe (ICDD 00-006-0696) 及び Fe-50 at% Al (ICDD 00-033-0020) のピークデータ 44.69°, 44.02° とほぼ一致している. また, 結合相組成が Fe-10 at% Al から Fe-50 at% Al いずれも, Fe のピークは存在していない. この結果より, FeAl₂ の融点以下の固相領域の 1050 °C で FeAl₂-Fe 間の反応が始まり, 1 hr の焼結を経て FeAl 合金になったと推察される. 1250 °C の焼結では X 線回折曲線は 1050 °C 焼結体とほとんど同じであるが, FeAl 合金のピーク若干低角側に移動している. これは W と C が結合相に固溶したためと考えられる. 焼結温度が 1450 °C になると, FeAl 合金のピークはさらに低角側に移動し, FeAl 合金の組成によらず, $2\theta = 43.9^\circ$ とほぼ一定となった. これは WC と FeAl 合金との反応による液相が発生することにより, 結合相である FeAl 化合物中に W, C がさらに多く固溶したためと考えられる. 特に Al 量の少ない Fe-10 at% Al と Fe-20 at% Al では結合相ピークの移動量が多い. この原因は焼結時の冷却過程における η 相形成時に Fe が η 相に移動して, 結合相中の Fe 量が減少するためと考えられる.

以上より, WC-Fe-FeAl₂ 系において WC と FeAl の液相出現温度以上で焼結すると Al 量が少ないと η 相が生成するが, Al 量が多くなると η 相のない WC-FeAl 焼結体が作製可能であることが明らかになった. しかし, 本研究で使った FeAl₂ 粉末は粒径が大きいため, 焼結組織中に粗大な空隙を生じてしまう. そこで以下に転動型ボールミルにより湿式混合・粉砕を行った粉末を成形・焼結して特性評価を行った結果を報告する.

Fig. 6 に WC-25 vol% (Fe-40 at% Al) 組成において, 48 hr 湿式混合後の粉末の粒度分布曲線を示す. 結合相原料粉末に FeAl 粉末を使用したときは 2 μm 以上の粗粒側での出現頻度が高くなる. 平均粒径 D_{50} は結合相原料粉末が FeAl, FeAl₂ + Fe のとき, それぞれ 1.37 μm , 0.96 μm となり, FeAl₂ + Fe を

Fig. 6 Curves of particle size distribution for WC-25 vol% (Fe-40 at% Al) powders after wet milling for 48 hr.

選択した方が平均粒径が小さくなった. Fig. 7 に 48 hr 湿式混合後の粉末の SEM 像を示す. 結合相原料粉末が FeAl では, 最大 10 μm 程度の FeAl と見なされる扁平な粒子が観察されたが, FeAl₂ + Fe では FeAl₂ に由来すると考えられる粒子でも最大 2~3 μm 程度である. この結果は Fig. 6 の粒度分布曲線とよく対応している. この原因は Fe-40 at% Al 組成の FeAl は B2 型の単純な結晶構造であり, ある程度の延性を示す^{6,7)}ため粉碎されにくい, FeAl₂ 粉末はより複雑な結晶構造をしており, FeAl より脆性が高いため粉碎されやすいことであると考えられる.

Fig. 8 に 1450 °C で 1 hr 焼結した試料断面の SEM 像を示す. 結合相原料粉末が FeAl₂ + Fe の方が FeAl に比較して若干結合相プールの径が小さく見えるものの, 両者とも均質で微細な組織となっているのが観察される. Fig. 9 に 1450 °C で 1 hr 焼結した試料断面の X 線回折曲線を示す. 結合相原料粉末が FeAl₂ + Fe, FeAl いずれの焼結体とも, X 線回折曲線にほとんど差がなく, また結合相の FeAl 合金のピークはどちらも $2\theta = 43.9^\circ$ となり, 湿式混合せずに焼結した同一組成の試料断面の X 線回折曲線 (Fig. 6 の (e)) と一致している. ただし, 両者とも $2\theta = 41.5^\circ$ 付近に Fe₃AlC の微少なピークが確認された. 湿式混合したことにより生成したと考えられるが, 詳しいことは不明である.

Fig. 10, Fig. 11, Fig. 12 に焼結体の相対密度, 抗折力, ビッカース硬度と焼結温度の関係を示す. 相対密度は WC-25 vol% (Fe-40 at% Al) の見掛けの真密度 4.21 g/cm³ を基準

として計算した. 結合相原料粉末が FeAl₂ + Fe, FeAl いずれの場合も焼結温度 1425 °C 以上で 98 % 程度となっているが, FeAl₂ + Fe を使用した方が幾分密度が高い. これは FeAl₂ + Fe を使用した方が湿式混合したことにより粉末粒径が小さくなったためと考えられる. また, 焼結温度を 1425 °C 以上としても密度は上昇しなかった. 抗折力は結合相原料粉末が FeAl₂ + Fe, FeAl いずれの場合も 1400 °C 焼結では 1 GPa 程

Fig. 8 SEM images of sintered WC-25 vol% (Fe-40 at% Al) compacts sintered at 1450 °C. Powder material: (a) WC + FeAl and (b) WC + FeAl₂ + Fe, after wet milling for 48 hr.

Fig. 7 SEM images of powder mixtures for WC-25 vol% (Fe-40 at% Al) after wet milling for 48 hr. Powder material: (a) WC + FeAl and (b) WC + FeAl₂ + Fe.

Fig. 9 X-ray diffraction patterns of cross sections for WC-25 vol% (Fe-40 at% Al) compacts sintered at 1450 °C. Powder material: (a) WC + FeAl and (b) WC + FeAl₂ + Fe, after wet milling for 48 hr. ■: WC, ●: FeAl alloy, ▼: Fe₃AlC.

Fig. 10 Relationship between relative density and sintering temperature for WC-25 vol% (Fe-40 at% Al) compacts of wet milling for 48 hr.

Fig. 11 Relationship between transverse rupture strength and sintering temperature for WC-25 vol% (Fe-40 at% Al) compacts of wet milling for 48 hr.

Fig. 12 Relationship between vickers hardness and sintering temperature for WC-25 vol% (Fe-40 at% Al) compacts of wet milling for 48 hr.

度であるが、FeAl₂ + Fe では 1425 °C 以上、FeAl では 1450 °C 以上で 1.6 GPa 程度まで上昇し、焼結温度 1500 °C までほとんど変化しなかった。ビッカース硬度も焼結温度が 1425 °C になると FeAl₂ + Fe、FeAl とともに 1300 (HV) まで上昇するが、焼結温度が 1500 °C になると幾分低下する傾向となった。また、ビッカース硬度に関しては FeAl よりも FeAl₂ + Fe の方が幾分高い傾向にある。総じてみると、結合相原料粉末が FeAl、FeAl₂ + Fe いずれでも、焼結体特性はほぼ同じレベルであるといえる。

以上の結果から、結合相原料に FeAl₂ 粉末 + Fe 粉末を使用しても、従来からの FeAl 合金粉末を使用して作製された試料と同等の特性を示し、作製プロセス上も問題ないことが明らかになった。FeAl₂ 粉末 + Fe 粉末を使用する利点として、FeAl₂ 粉末と Fe 粉末の配合割合を変化させて、結合相の Fe/Al 比率を自由に選択出来ることにある。これにより、使用目的に適合した WC-FeAl 超硬合金の作製が期待できる。

4 結 言

WC-25 vol% FeAl 超硬合金の作製において、結合相となる原料に FeAl₂ 粉末と Fe 粉末を用いる方法を検討した。まず結合相が Fe-0 at% Al から Fe-67 at% Al の数段階になるように複数の焼結体を作製し、様々な温度で焼結してその組成や組織を検討した。次に湿式混合による原料粉末調整を行い、成形・焼結してこれまで結合相に使用してきた FeAl 粉末による WC-FeAl 焼結体と特性を比較検討した。その結果、次のことが明らかになった。

- (1) FeAl₂ 粉末と Fe 粉末は FeAl₂ の融点 1170 °C 以下の固相状態で反応して FeAl 合金となった。
- (2) WC と FeAl 合金の液相出現温度以上の 1450 °C で焼結したとき、結合相組成が Fe-0 at% Al ~ Fe-20 at% Al では、焼結組織中に硬質相の WC と結合相の FeAl 合金の他に W-Fe-Al-C 系の η 相が生成した。Fe-30 at% Al ~ Fe-67 at% Al では η 相は存在せず、WC と FeAl 合金のみとなった。
- (3) 結合相原料粉末を ① (FeAl₂ + Fe) 粉末、② FeAl (Fe-40 at% Al) 合金粉末として、WC-25 vol% (Fe-40 at% Al) の配合で 48 hr の湿式混合を行った結果、① (FeAl₂ + Fe) 粉末を使用した方が湿式混合後の粉末の粒径が小さくなった。
- (4) (3) の粉末を圧粉体として真空焼結したとき、結合相原料粉末が ① FeAl₂ + Fe、② FeAl どちらの場合も、焼結温度が 1450 °C ~ 1475 °C において相対密度 98 %、抗折力 1.6 GPa、ビッカース硬度 1300 HV、程度となった。また、両方とも微細かつ均質な組織となりほとんど差がなかった。

文 献

- 1) A. Matsumoto, K. Katou, K. Simojima, H. Hosokawa, M. Takada, T. Hiramatsu: "Preparation and Mechanical Property for WC-25 vol% FeAl Using Wet Milling Process", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **57** (2010)764-768.

- 2) K. Katou, A. Matsumoto, S. Z. Ming, K. Simojima, H. Hosokawa, M. Takada, T. Hiramatsu: "Preparation for WC-FeAl Hard Metal by Vacuum Sintering", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **58** (2011) 500-501.
- 3) Ed. T. B. Massalski: "Binary Alloy Phase Diagrams II Edition", **1** (1991) 147-149, Kattner U.
- 4) Y. Miyakoshi, K. Takazawa, K. Tagashira, S. Kamota, H. Takahashi: "WC-Fe Alloys as Stress Relief Layer Materials for Sinter-Bonding between Cemented Carbides and Steels", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **45** (1998) 1111-1115.
- 5) Y. Miyakoshi, K. Takazawa, K. Tagashira, S. Kamota, H. Takahashi: "Effect of Carbon Addition on Mechanical Properties of WC-37 mass% Fe Alloy", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **49** (2002) 183-188.
- 6) D. J. Gaydos, S. L. Draper, R. D. Noebe, M. V. Nathal: "Room temperature flow and fracture of Fe-40at. %Al alloys", Materials Science and Engineering, A150 (1992) 7-20.
- 7) K. Katou, A. Matsumoto, K. Andou, T. Ieki: "The Properties of FeAl Intermetallic Compounds (Fe-40 at% Al) Prepared by Injection Molding", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **44** (1997) 288-293.