研 究

FeAl を結合相とする超硬合金のパルス通電焼結による作製

福永 稔^{☆1}, 町田 正弘^{☆1}, 小林 慶三^{☆2}, 尾崎 公洋^{☆2}^{☆1}MMC コベルコツール(株), 〒674-0071 明石市魚住町金ヶ崎西大池 179-1.^{☆2}名古屋工業技術研究所, 〒462-8510 名古屋市北区平出町 1-1.

Preparation of Cemented Carbide with FeAl Binder Phase by Pulsed Current Sintering Process

Minoru Fukunaga^{☆1}, Masahiro Machida^{☆1}, Keizo Kobayashi^{☆2} and Kimihiro Ozaki^{☆2}^{☆1}MMC Kobelco Tool Co., Ltd., 179-1 Nishioike Kanagasaki Uozumi-cho, Akashi 674-0071.^{☆2}National Industrial Research Institute of Nagoya, 1-1 Hirate-cho Kita-ku, Nagoya 462-8510.

Received January 11, 2000

SYNOPSIS

The microstructure, mechanical properties and high temperature oxidation resistance of WC-10mass%(Fe₆₅Al₃₅) and WC-10mass%(Fe_{62.5}Al_{32.5}B₅) alloys were investigated. Fe₆₅Al₃₅ or Fe_{62.5}Al_{32.5}B₅ were synthesized by mechanical alloying (MA) for 540 ks of Fe and Al powders, or Fe, Al and B powders. The obtained MA powders and WC powder were mixed with organic solvent in the planetary ball mill. The mixtures were consolidated by pulsed current sintering process.

WC-10mass%(Fe_{62.5}Al_{32.5}B₅) alloy has higher density and higher hardness than WC-10mass%(Fe₆₅Al₃₅) alloy. WC-10mass%(Fe_{62.5}Al_{32.5}B₅) alloy containing 0.37 mass% of oxygen has transverse-rupture strength of 0.78 GPa, which is higher than twice of that of alloys containing 3.4 mass% of oxygen.

The oxidization of the cemented carbides with FeAl binder phase in the air starts at higher temperature than that of conventional WC-Co alloy. Especially, WC-10mass%(Fe_{62.5}Al_{32.5}B₅) alloy has excellent oxidization resistance at 1041 K.

KEY WORDS

cemented carbide, WC-Fe-Al alloy, WC-Fe-Al-B alloy, pulsed current sintering, oxidation resistance

1 緒 言

筆者らはFe-Al系の金属間化合物の耐酸化性、耐食性の良さに注目し、Fe-Al金属間化合物を結合相とする超硬合金について作製を試み、優れた硬さと耐酸化性を示す超硬合金が作製できることを報告¹⁾した。しかしながら、FeAl金属間化合物ではAl量比率が高い方が耐酸化性、耐食性が優れているのに対して、このような合金を結合相とする超硬合金ではAl量比率が増すにつれて焼結性が悪くなり、WC-6.7mass%Fe-3.3mass%Al合金はWC-8.6mass%Fe-1.4mass%Al合金よりもかえって耐酸化性が悪化する結果²⁾となった。そこで、本研究ではあらかじめメカニカルアロイング法によって作製した合金を結合相として用いることにより、前報よりAl量比率の高い超硬合金の作製を検討した。また、メカニカルアロイング法で合成された粉末とWC粉末との混合粉末をパルス通電焼結法により固化成形することも試みた。さらに、結合相にBを添加した場合の影響についても検討を行った。

2 試料調整及び実験方法

Fe粉末(99.8mass%Fe, 水アトマイズ鉄粉, 神戸製鋼所製300NH), Al粉末(99.5mass%Al)およびB粉末(99mass%B, アモルファス状粉末)をFe-35at%Al(以下, Fe₆₅Al₃₅と記す)またはFe-32.5at%Al-at%5B(以下, Fe_{62.5}Al_{32.5}B₅と記す)になる様に秤量し、遊星型ボールミル(伊藤製作所製LA-PO.4)により高純度アルゴンガス中で540ks間メカニカルアロイング(以下, MAと記す)処理を行った。MAにはクロム鋼(Fe-11mass%Cr)製の容器(500ml)に10mm径のクロム鋼製のボールを100球充填して、処理を行った。処理重量はボール重量のおよそ5%とした。なお、遊星型ボールミルの自転および公転速度は170r.p.m.としている。

MAで得られた粉末が結合相量として10mass%(以下, mass%は単に%と記す)なるよう、WC粉末(FSSS径0.6μm)と混合し、Fe-Al合金をMA処理した場合と同じ遊星型ボールミルを用いて、有機溶媒中で3.6ks間湿式混合を行った。一部

の粉末については後述するように混合粉末に0.5%あるいは1.0%の黒鉛粉末を添加した。得られた混合粉末は黒鉛型を用いてパルス通電焼結を行った。焼結条件は加圧力を33MPaとし、焼結温度は型におよそ3mm挿入した熱電対が1423~1473Kになるようにした。なお、保持時間は300s間とした。得られた試料は、JIS B4053の試験片形状に研削加工し、密度測定、硬さ測定、抗折試験、光学顕微鏡による組織観察、合金の相同定のためにX線回折、SEM/EDXによる分析、酸化試験などを行った。

3 実験結果及び考察

3.1 WC-10% (Fe₆₅Al₃₅) 系合金の焼結評価

WC-10% (Fe₆₅Al₃₅) 組成の合金を1423Kでパルス通電焼結した組織をFig.1に示す。本合金の硬さはHRA90.0、密度は12.3g/cm³であり、その抗折力は0.39GPaであった。抗折力はCoを結合相とした一般の超硬合金に比べると、非常に低い値である。その原因として焼結体の密度が低いことが考えられる。そこで、Fig.1(a)の低倍率における組織写真をよく観察してみると、黒色に見える部分がポアであることがわかった。このポアの存在により抗折力の低下を招いているとも考えられるが、得られた超硬合金には本来存在するWC粒子と結合相以外に第3の相が存在することがわかる。特に、Fig.1(b)の高倍率の組織写真において矢印で示される第3の相はポアに比べて、かなり大きいものであり、ポアよりも抗折力の低下に関与しているものと考えられる。さらに、得られた超硬合金の炭素量について分析したところ、5.40% (WCが化学量論組成であり、結合相に固溶炭素がなく、遊離炭素も存在しないと仮定すると、本合金の炭素量は理論上5.52%になる)と低く、超硬合金で問題となる η 相(M₆C型炭化物)が生成している可能性も示唆された。

そこで、MA粉末とWC粉末の混合粉末に、合金の総重量に対して0.5%あるいは1.0%の炭素粉末を添加して同じ焼結条件にて固化成形を行った。これらの合金の組織をFig.2に示す。これら合金の硬さはそれぞれHRA90.6およびHRA88.6、密度は12.9g/cm³および12.4g/cm³を示した。また、抗折力は

それぞれ0.37GPaおよび0.41GPaであった。炭素を添加したことによる組織の大きな変化は観察されなかった。添加した炭素量が0.5%の試料では若干ながら密度および硬さの向上が認められた。しかし、抗折力は炭素を添加しなかった合金とほとんど差が生じていない。なお、0.5%および1.0%の炭素を添加した合金では、合金炭素量はそれぞれ5.81%および6.21%となっており、いずれも理論値である5.52%を越えていた。炭素を添加しなかった合金と1.0%の炭素を添加した合金についてその構成相の違いを調べるために、X線回折を行った。得られた回折パターンをFig.3に示す。炭素を添加していない合金も1.0%の炭素を添加した合金もほぼ同じでWC相およびFeAl相で構成されている。炭素を添加した合金において、光学顕微鏡レベルでは遊離炭素が観察されないことから、過剰の炭素はFeAl相中に固溶しているものと考えられる。そのため、Fig.3(a)の回折パターンにおいて、FeAlのピークがFig.3(b)の場合よりもシャープになっているものと考えられる。また、炭素を添加していない合金においても η 相に準ずるような脆化相は生成していないものと推察される。しかし、0.5%の炭

Fig.2 Microstructure of WC-10mass% (Fe₆₅Al₃₅) + 0.5%C and WC-10mass% (Fe₆₅Al₃₅) + 1.0%C alloys pulsed current sintered at 1423 K under 33 MPa.

(a) 0.5%C addition (b) 1.0%C addition

Fig.1 Microstructure of WC-10mass% (Fe₆₅Al₃₅) alloy pulsed current sintered at 1423 K under 33 MPa.

(a) low magnification (b) high magnification

Fig.3 X-ray diffraction patterns of WC-10mass% (Fe₆₅Al₃₅) alloys pulsed current sintered at 1423 K under 33 MPa.

(a) no addition (b) 1.0%C addition

素を添加することにより、やや密度の向上が認められたことから、以下の実験では添加炭素量を0.5%とすることとした。

3.2 WC-10% ($\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$) 系合金の焼結評価

Fig.4にWC-10% ($\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$) + 0.5% C 組成の合金を1423Kで焼結した組織を示す。Bを添加した合金では、添加しなかった合金に比べて明らかにポアが減少し、メタルプールの大きさも小さくなっている。MA合成した粉末をSEMにより観察したところ、Fig.5に示すように $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$ 組成に比べて $\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$ 組成の粉末が微細であった。そのため、メタルプールが減少し、焼結時に緻密化が進行したものと考えられる。WC-10% ($\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$) + 0.5% C 合金は密度が 13.1g/cm^3 であり、Bを添加していない合金に比べて緻密化しており、その硬さもHRA92.2と高くなっている。一方、抗折力については 0.29GPa と依然として低い水準になっている。この合金におけるX線回折パターンをFig.6に示す。Bを添加したことによる新しい相の形成は認められず、構成相はWC-10% ($\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$) 合金の場合と同じであった。

WC-10% ($\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$) + 0.5% C 組成の合金を1473Kで焼結した組織をFig.7に示す。組織に大きな変化は認められず、その硬さはHRA92.0であり、1423Kで焼結した合金と同程度であった。ただ、密度は 13.5g/cm^3 とわずかながら向上しており、

その抗折力は 0.42GPa となった。抗折力は低い水準であるが、本合金の抗折力は焼結温度を高くすることにより緻密化が進行するため改善される可能性があることがわかった。

詳細な組織観察を行うため、1423Kで焼結したWC-10% ($\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$) + 0.5% C 合金についてSEM/EDXによる分析を行った。この結果をFig.8に示す。SEM像に示すA部およびB部はFeとAlがともに検出され、MA処理粉末の粗大な粒子がメタルプールとして残存しているものと考えられる。A部のようなメタルプールで定量分析を行うとFeとAlの比がほぼ配合組成に一致していることがわかった。B部のメタルプールでは外周部がAlおよびOの濃度が高くなっていることがわかる。このことからB部のようなメタルプールの外周部ではAlの酸化物、AlとFeの複合酸化物、もしくは酸素がリッチな層が形成され、合金の緻密化と抗折力の向上を阻害しているものと推察される。おそらく、MA処理中にMA雰囲気から酸素をピックアップした結果、酸素の多い粉末が一部合成されたものと考えられる。また、C部では炭素のみが検出されることから遊離炭素であろうと考えられる。添加した炭素は焼結温度が低く、短時間である本成形プロセスにおいて

Fig.4 Microstructure of WC-10mass% ($\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$) + 0.5% C alloy pulsed current sintered at 1423 K under 33 MPa.
(a) low magnification (b) high magnification

Fig.5 SEM image of $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$ and $\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$ powders mechanically alloyed. (a) $\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$ (b) $\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$

Fig.6 X-ray diffraction pattern of WC-10mass% ($\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$) alloys pulsed current sintered at 1423 K under 33 MPa.

Fig.7 Microstructure of WC-10mass% ($\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$) + 0.5% C alloy pulsed current sintered at 1473 K under 33 MPa.
(a) low magnification (b) high magnification

Fig.8 SEM/EDX image of WC-10mass% ($\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$) + 0.5%C alloy pulsed current sintered at 1423K under 33MPa.
(a) SEM, (b) Fe $K\alpha$, (c) Al $K\alpha$, (d) W $M\alpha$, (e) C $K\alpha$, (f) O $K\alpha$

は完全に脱酸素剤としては働かず、未反応の炭素が微細に合金中に分散したものと考えられる。WC-10% ($\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$) 系合金では遊離炭素が認められず、WC-10% ($\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$) 系合金で遊離炭素が検出された理由としては、B を添加した合金系ではCが固溶すべきサイトをBが占有するために遊離炭素が生成したのではないかと考えられる。

3.3 WC-10% ($\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$) 系合金の改善

そこで合金を緻密化するために、MA粉末に混入する酸素量の低減を検討した。MA粉末に混入する酸素量の低減はMA処理の際の封入ガスであるアルゴンガスの圧力を大気圧から67kPaとすることにより実現した。すなわち、アルゴンガスに含まれる微量の酸素あるいは窒素をMA粉末がピックアップして容器内が減圧になっても外気を吸込まない処理を行った。大気圧のアルゴンガス雰囲気中でMA処理した $\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$ 粉末と減圧アルゴンガス雰囲気中でMA処理した $\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$ 粉末の酸素混入量の違いをTable 1に示す。減圧アルゴンガス雰囲気中でMA処理した粉末をWC-10% ($\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$) + 0.5%C組成になるようWC粉末、炭素粉末と混合し、1423Kで焼結すると、密度は $13.2\text{g}/\text{cm}^3$ となり、抗折力については0.78GPaと2倍以上になった。なお、得られた合金の組織は大きな変化が認められず、硬さはHRA91.0とやや低下した。0.78GPaという抗折力は実用合金としてはまだ不十分

Table 1 Oxygen content of pulsed current sintered WC-10mass% ($\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$) + 0.5%C alloys.

oxygen content (mass%)	
before the improvement	after the improvement
3.41	0.37

である。この原因は依然として存在する酸素がMA処理粉末の表面に酸化物などを生成し、十分な焼結性を得られていないことによると考えられる。したがって、MA処理粉末の微細化、結合相の分散の改善、混入酸素量の低減、焼結条件の適正化を図ることにより、焼結性を改善し、抗折力を実用レベルまで向上させることができると考えられる。

3.4 耐酸化性評価

本開発合金の耐酸化特性を調べるためにWC-10% ($\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$)、WC-10% ($\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$) および比較合金として微粒子系WC-Co合金(粒成長抑制剤添加)を同一形状に加工して、大気中にてTG測定を行った。温度に対するそれぞれの試料の重量変化をFig.9に示す。それぞれの試料の酸化開始温度は、WC-Co合金

が983Kと最も低く, WC-10% ($\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$) 合金が1026K, WC-10% ($\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$) 合金が1041Kと最も高くなっている. 本開発合金が優れた耐酸化性を有していることがわかる. 特に, Bの添加はMA粉末の微細化だけでなく耐酸化性の改善にも大きく寄与することがわかった. FeAlを結合相とする超硬合金は緻密化させることにより, さらに耐酸化性が改善されるものと期待される.

4 ま と め

Fe粉末, Al粉末あるいはFe粉末, Al粉末, B粉末をMA処理し, 得られたMA粉末とWC粉末を湿式混合し, パルス通電焼結することによってWC-10% ($\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$) およびWC-10% ($\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$) 組成の新しい超硬合金を作製した. 得られた超硬合金の組織と機械的性質を調べ, 以下の結果が得られた.

- (1) WC-10% ($\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$) 合金に比べWC-10% ($\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$) 合金の方が緻密化し高い硬さを示した. これは, Bの添加によりMA粉末が微細になったことに起因しているものと考えられる.
- (2) WC-10% ($\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$) 合金において, 酸素量を0.37%に低減した合金では, 酸素量が3.4%の合金に比べて0.78GPaと2倍以上の抗折力を示した.
- (3) WC-10% ($\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$), WC-10% ($\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$) および微粒子系WC-Co合金を大気中で加熱すると, 本開発合金はいずれもWC-Co合金よりも酸化開始温度が高く, 特にWC-10% ($\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$) 組成の超硬合金では酸化開始温度が1041Kと優れた耐酸化性を示した.

Fig.9 TG curves of WC-12mass%Co, WC-10mass% ($\text{Fe}_{65}\text{Al}_{35}$) and WC-10mass% ($\text{Fe}_{62.5}\text{Al}_{32.5}\text{B}_5$) alloy in the air.

文 献

- 1) 小林慶三, 三輪謙治, 福永稔, 町田正弘: "Fe-Al合金を結合相にした超硬合金の作製", 粉体および粉末冶金, 41 (1994)14-17.
- 2) 福永稔, 町田正弘, 小林慶三: "結合相にアルミニウムを含む超硬合金の焼結性", 粉体および粉末冶金, 42(1995)422-426.