研 究

メカニカルアロイングを利用した FeAl-WC の作製

松本 章宏, 小林 慶三, 尾崎 公洋, 西尾 敏幸

産業技術総合研究所, 〒462-8510 名古屋市北区平手町 1-1.

Fabrication of FeAl-WC Composite Using Mechanical Alloying

Akihiro Matsumoto, Keizo Kobayashi, Kimihiro Ozaki and Toshiyuki Nishio

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1 Hirate-cho Kita-ku, Nagoya 462-8510.

Received July, 2001

SYNOPSIS

FeAl-WC composite was proposed as a potentially novel hard metal. FeAl powder was synthesized in a planetary ball mill under an argon atmosphere. Powder mixtures consisting of FeAl and WC powders were dry blended in an automatic agitator. FeAl-0~65vol%WC composites were consolidated by pulse current sintering in a vacuum under the pressure application of 40 MPa. Vickers hardness of the obtained composites increased with increasing WC content and 1075 Hv was obtained for FeAl-50vol%WC composite. Transverse rupture strength of the composites was measured to be about 1.8 MPa up to 30vol%WC and abruptly decreased to 1.1 GPa for more than 50 vol% WC. Oxidation test at 1173 K exhibited weight gain of FeAl-50vol%WC was a one-seventh as much as that of Co-50vol%WC.

KEY WORDS

iron aluminide, tungsten carbide, mechanical alloying, pulse current sintering, composite, vickers hardness, transverse rupture strength, oxidation resistance

1 緒 言

Coを結合相とする超硬合金は, WCとCoの濡れ性が優れており高強度の要因となっている。しかし, Coは希少金属であるためコスト高になるとともに, 耐酸化性に劣るためその使用環境によっては材料劣化の原因となる。さらに, CoはPRTR法の第一種指定化学物質として指定されるなど, 環境面からその管理が厳しくなりつつある。

これまでに, Coに代わる結合相として, Fe^{1,2}, Fe-Ni-C合金³などを結合相とした合金に関する研究が報告されている。しかし, これらを結合相とした場合, 耐酸化性の改善が期待できないとともに, FeとWCの界面に脆化相が生成する問題が残る。これに対して, 耐酸化性の改善などを期待して, Ni₃Al⁴やFeAl⁵⁻⁷などの金属間化合物を結合相とする研究もいくつか報告されている。このうち, FeAlはその構成元素が環境に優しく, 安価であるとともに, Alを多く含有しているため耐酸化性にも優れている。さらに, FeAlは高硬度であるため, Coを結合相とする合金に比して少ない体積率で同じ硬度を達成することができると考えられる。

本研究では, メカニカルアロイング(MA)法により合成したFe-Al合金粉末を結合相としてFeAl-WC材を作製し, その機械的特性や耐酸化性について調べ, 新しい超硬合金としての可能性を検討した。

2 試料および実験方法

FeAl合金粉末の作製法には, MA法, 燃焼合成法, アトマイズ法などがある。このうち, 燃焼合成法を用いると, 10 μ m以下の微粉が得られるが, 酸素量が約0.8mass%と高くなるとともに, Feが残存するなどFeAl単相が得られにくい。また, アトマイズ法を用いると, 高純度の合金粉末が得られるが, 粉末粒径が大きい(粒径100 μ m以上が大部分を占める)。一方, 我々はこれまでにMA法を用いることによって, 10 μ m程度の粉末粒径を有し, 酸素量も約0.3mass%程度と良質なFeAl粉末が作製可能であることを報告している⁸。そこで本研究ではFeAl合金粉末の作製手法としてMA法を採用した。

市販のFe粉(99.85mass%), Al粉(99.9mass%)をFe-40at%Al組成となるように粉末量30gを秤量し, 遊星型ボールミルに

て公転速度 170rpm, 66kPa の Ar 雰囲気中で 360ks のミリングを行った。用いたポットは内容積 500ml のステンレス鋼製, ボールは 10φmm のクロム鋼製である。また, ボールの総重量を 400g, 粉末/ボールの重量比=1/13 とした。得られたミリング粉に市販の WC 粉 (0.65 μm) を FeAl-0~65vol%WC となるように配合し, 自動乳鉢 (メノウ製の乳鉢および乳棒) にて 1.8ks 乾式混合を行った。続いて混合粉を黒鉛型に充填し, パルス通電焼結法にて 5×9×30mm³ の直方体形状の試料を作製した。ここで, FeAl-WC 混合粉の焼結法としては, 真空中での無加圧焼結あるいは加圧焼結が考えられる。真空無加圧焼結を用いたところ, 20 μm 程度の空孔が多数残存した焼結体が得られ, 緻密化は達成できなかった。したがって, 真空加圧下で, しかも短時間での焼結ができれば量産化が見込めるパルス通電焼結法を用いて焼結を行うこととした。得られた焼結体の表面を平面研削することにより 4×8×28mm³ の試験片とし, 室温にて標点間距離 20mm で抗折試験を行った。また, 荷重 5kg を負荷してビッカース硬度試験を, 光学顕微鏡および EPMA により組織観察を, X線回折により構成相の同定を行った。さらに, TGA を用いて大気中 1173K で 7.2ks 保持することにより酸化増量試験を行った。

3 実験結果および考察

Fig.1 に純 Fe 粉および純 Al 粉を出発原料として 360ks のミリングにより合成された Fe-40at%Al 粉および WC 粉の SEM 像を示す。Fe-40at%Al ミリング粉の粒径は 20 μm 以下, WC はサブミクロンの微粉である。Fe-40at%Al ミリング粉の X線回折の結果, $2\theta = 43.8, 63.5, 80.5$ (deg.) 付近の 3 本の明瞭な回折ピークが観察された。本粉末の構造に関して, 既報⁹⁾にて, 部分的に B2 構造を有してはいるものの Fe サイトと Al サイトがランダムに置換している, いわゆる B2 構造への遷移過程の準安定状態であるとする解釈が適当であると結論づけた。

Fe-40at%Al ミリング粉に WC 粉を FeAl-0~65vol%WC となるように配合し, 自動乳鉢にて 1.8ks 乾式混合後, パルス通電焼結法にて 1373~1473 K×300s なる条件で焼結した。Fig.2 に FeAl-WC 材の X線回折の結果を示す。いずれの試料もほぼ

Fig.1 SEM images of (a) Fe-40at%Al powder milled for 360ks and (b) WC powder.

FeAl と WC の二つの相で構成されているがわかる。すなわち, ミリングした Fe-40at%Al 粒子の構造は, 焼結により安定相である金属間化合物 FeAl に変化したことを示している。

Fig.3 に光学顕微鏡により観察した組織を示す。白地の部分が FeAl を示しており, その形状は MA 粉の断面を反映した円形形状となっている。そして, その周囲をサブミクロンの WC 粒子が埋めている。WC 粒子は出発原料の WC 粉末の粒径を保持しており, 今回の焼結条件では粒子の粗大化は観察されなかった。また, FeAl 粒子の外径は WC 量が増すほど小さくなっている。これは WC 量が多い試料ほど焼結温度を高く設定しているため, MA 粒子がより軟化して, WC 粒子の空隙に浸透しやすくなったためと考えられる。SEM を用いて組織観察を行ったところ, FeAl と WC の界面での反応生成物は観察されなかった。ただし, 65vol%WC 材については, Fig.3 からわかるように, 円形の FeAl の周囲に粒状の相が観察された。65vol% 材については, PCS 法のみでは緻密化が困難であったため, 200MPa の圧力で 1573 K×7.2ks の HIP 処理を行った。これにより, 何らかの化合物が生成した可能性があるため, 今後詳細に調べる必要がある。なお, 得られた FeAl-0~65vol%WC 材の相対密度は, 0vol%WC 材の 99.7% から 50vol%WC 材の 97.0% まで順次低下したものの, よく緻密化していると思われる。なお, 65vol%WC 材は HIP 処理を行ったため, その相対密度は 98.3% と測定された。

Fig.4 に FeAl-WC 複合材の抗折力とビッカース硬度の WC 量依存性を示す。ビッカース硬度の値は, 0vol%WC 材の 420 か

Fig.2 X-ray diffraction patterns of FeAl-WC composites.

Fig.3 Microstructures of FeAl-WC composites.
(a) 0vol%WC, (b) 15vol%WC, (c) 30vol%WC, (d) 50vol%WC, (e) 65vol%WC

Fig.4 Relationship between transverse rupture strength, Vickers hardness and WC content for FeAl-composites.

ら 50vol%WC 材の 1075 まではほぼ直線的に増加するが、65vol%WC 材では 1700 となり、急激に増加する。これは HIP 処理による緻密化に起因するものと思われるが、先の組織観察からも反応生成物らしきものが観察されるため、これによる硬度の上昇の可能性もある。一方、抗折力は 0~30vol%WC 材では約 1.8GPa を示すが、これよりも高い WC 含有量では約

Fig.5 Relationship between weight gain and exposure time for FeAl-50vol%WC composite.

1.1 GPa に急激に低下する。これは Fig.3 からわかるように、FeAl 粉と WC 粉の粒径差が大きいので、結合相である FeAl が十分に WC 粒子の空隙に浸透することができず、WC 粒が凝集した部分でクラックが発生しやすいことに起因すると思われる。

Fig.5 に FeAl-50vol%WC 材の TGA を用いた酸化試験の結果を示す。条件としては、大気中で 1173 K×7.2 ks 保持とし、比

較材として Co-50vol%WC 材も同様に試験を行った。切削工具として使用される超硬合金は、被削材によっては刃先が 873 ~ 1273 K に達するとされる。特に、最近、環境問題から切削油を用いない機械加工が要望されており、この場合、切削工具の刃先はさらに高温となることが予想される。Fig.5 から、7.2ks 試験後の FeAl-50vol%WC 材の重量増加は Co-50vol%WC 材の約 1/7 であり、Co を結合相とした超硬合金より明らかに耐酸化性に優れていることがわかる。これは、FeAl は構成元素として Al を多く含んでいるため、その表面に安定な Al_2O_3 膜を形成することに起因している。このことから、FeAl-WC 材は切削油フリーの機械加工に対応した切削工具としての可能性を有していると考えられる。

さて、FeAl を結合相として硬質材料を作製しようとする試みがいくつか報告されている。小林ら⁹⁾は WC (0.5 μ m), Fe, Al 素粉末をアトライトにて湿式混合後、真空および HIP 処理 (1713 K $\times$ 2.4 ks) することにより、WC-6.7mass%Fe-3.3mass%Al 超硬合金 (結合相は Fe-50at%Al 組成, WC-19vol%FeAl 相当) を作製し、抗折力約 1.2 GPa, ロックウェル硬度 91.7HRA (ピッカース硬度約 1820 相当) が得られたと報告している。ただし、十分な緻密化は達成しておらず、耐酸化性に至っては Co を結合相とした超硬合金に比して劣るという結果を得ている。また、R. Subramanian ら⁹⁾は melt infiltration 法を用いて FeAl-WC 複合材 (WC 粒径: 2.8 μ m) を作製したところ、WC-30vol%FeAl 材で抗折力 1.4 GPa, ロックウェル硬度 88HRA (ピッカース硬度約 1245 相当) が得られ、さらに 1173 K での酸化増量は Co を結合相としたものの約 1/5 であったと報告している。

まず、作製手法に関して、小林らの HIP 処理や R. Subramanian らの melt infiltration 法に比して、本研究で用いたパルス通電焼結は、より量産化が見込める手法であり、優位性があると思われる。次に耐酸化性に関して、本研究で得られた FeAl-WC 材の 1173 K における酸化増量は Co-WC 材の約 1/7 であり、小林らや R. Subramanian らにより得られた値に比して良好な値が得られた。最後に、機械的特性に関して、本研究で作製した FeAl-WC 材の硬度、抗折力は 50vol%WC 材でそれぞれ 1075, 1.1 GPa が得られたものの、先に述べた小林らや R. Subramanian らにより得られた値に比して低い値となった。WC 粒径や WC 体積率が異なるため一概に比較できないが、組織の不均質性に大きな要因があると思われる。したがって、今後 FeAl 粒子の微粒化を図り、不均質性を改善することによって、機械的特性の向上が期待できると考えられる。

4 ま と め

メカニカルアロイング(MA)法により合成した Fe-Al 合金粉を結合相として、パルス通電焼結法により FeAl-WC 材を作製し、その機械的特性や耐酸化性について調べた結果、以下の

ことが明らかとなった。

- (1) MA-パルス通電焼結プロセスにより相対密度 97% (50vol% WC 材) 以上の緻密な FeAl-WC 材を作製できた。また、FeAl と WC の界面に反応生成物は観察されなかった。
- (2) FeAl-WC 材の硬度は WC 量に比例して増加し、50vol%WC 材でピッカース硬度 1075 Hv が得られた。
- (3) FeAl-WC 材の抗折力は、30vol%WC までは約 1.8 GPa が得られたが、さらに WC の増加により急激に低下し、50vol%WC で約 1.1 GPa となった。この抗折力の低下は組織の不均質性に起因していると考えられる。
- (4) 1173 K における FeAl-50vol%WC 材の酸化増量は、Co-50vol%WC 材の約 1/7 であり、耐酸化性に優れていることが示された。

謝 辞

抗折試験を行うにあたり多大なるご協力をいただきました滋賀県東北部工業技術センターの所敏夫主査に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 宮崎邦彰, 伊藤茂, 小浦延幸, 米田登, 浅香一夫: "HIP 法による Fe-WC 系複合材料の作製", 粉体および粉末冶金, 37(1990)219-224.
- 2) A.Trueman, D.P.Schweinsberg and G.A.Hope: "The matrix corrosion of tungsten carbide/carbon steel metal matrix composites", Corrosion Science, 39(1997)1153-1164.
- 3) T.Kakeshita and C.M.Wayman: "Martensitic transformation in cermets with a metastable austenitic binder I: WC-(Fe-Ni-C): Materials Science and Engineering, A141(1991)209-219.
- 4) T.N.Tiegs, K.B.Alexander, K.P.Plucknett, P.A.Menchhofer, P.F.Becher and S.B.Waters: Materials Science and Engineering, A209(1996)243-247.
- 5) 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.
- 6) R.Subramanian and J.H.Schneibel: "Processing Iron-Aluminide Composites Containing Carbides or Borides", JOM, (1997)50-54.
- 7) R.Subramanian and J.H.Schneibel: "FeAl-TiC and FeAl-WC composites-melt infiltration processing, microstructure and mechanical properties, Materials Science and Engineering, A244(1998)103-112.
- 8) 松本章宏, 小林慶三, 西尾敏幸, 尾崎公洋, 杉山明: "MA-パルス通電焼結により作製した FeAl の組織と機械的特性", 粉体および粉末冶金, 47(2000)1253-1257.