研 究

短時間メカニカルアロイングで合成した WC-20mass%Fe₃Al 合金の機械的特性

小林 慶三, 松本 章宏, 尾崎 公洋, 西尾 敏幸

産業技術総合研究所基礎素材研究部門, 〒463-8560 名古屋市守山区大字下志段味字穴ヶ洞 2266-98.

Mechanical Properties of WC-20mass%Fe₃Al Alloy Synthesized by Mechanical Alloying for a Short Time Milling

Keizo Kobayashi, Akihiro Matsumoto, Kimihiro Ozaki and Toshiyuki Nishio

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Institute for Structural and Engineering Materials, 2266-98 Anagahora, Shimoshidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560.

Received December 19, 2001

SYNOPSIS

Hard metal, which uses Fe₃Al intermetallic compound binder, is a new wear resistant material with high oxidation resistance. As the particle sizes of Fe₃Al powder synthesized by mechanical alloying process of elementary Fe powder and Al powder were about 30 μm, the dispersibility of WC particles was so poor that the mechanical properties of the sintered compact degraded.

WC-20mass%Fe₃Al alloy powder was prepared by mechanical alloying for 72ks using Fe powder, Al powder and WC powder as starting materials. The synthesized MA powder was filled up in a graphite mold and sintered at 1423 K by a pulsed current sintering.

The prepared sintered compact consisted of WC and Fe₃Al phases. This showed that Fe₃Al was synthesized from Fe and Al with a self-propagating high temperature synthesis (SHS) during sintering. The compact showed transverse rupture strength of over 1.3 GPa on account of homogeneous dispersion of Fe₃Al. However, it is necessary to decrease the micropores in order to make a dense compact for industrial application.

KEY WORDS

WC-20mass%Fe₃Al, Milling, Pulsed current sintering, Mechanical property

1 緒 言

超硬合金は硬質なWC粉末をCoにより液相焼結させた複合材料である。溶融状態のCoとWC粒子との塗れ性がよいので緻密な焼結体を得られ、高強度の複合材料を作製することができる。そのため、超硬合金は切削工具をはじめ、鋤山工具や耐摩耗材料として幅広く工業的に利用されている。しかし、CoはPRTR法において第1種特定化学物質に指定されており、環境への排出を抑制すべき金属元素とされている。特に、超硬材料の研削過程や工具として使用している際の摩耗によって排出される制御不可能な微量のCoが今後の環境問題に大きく影響を与えるものと考えられる。環境への負荷を抑えながら、超硬合金を継続的に使用するためには、Co以外の金属を結合相とした新しい超硬合金の開発が必要である。

これまでに筆者らはメカニカルアロイング(MA)法によりFe-Al金属間化合物を合成し、WC粉末と混合することにより環境に優しい超硬合金が作製できることを報告¹⁻³⁾してきた。

MAでは溶解を行わないため、融点差の大きなFeとAlを目的の組成に調整した粉末を容易に作製することができる。しかし、MAで得られるFe-Al合金粉末は粒径が30 μm以上であり、WC粉末に比べて粗大な粉末となってしまった。そのため、均一にWC粉末を分散させることが難しく、微細なWC粒子を利用した高強度化あるいは高靱性化をはかることが難しかった。また、MA時にBを添加することによりMA粉末を微細にすることができるが、5 μm以下のWC粒子より微細な粉末を合成することはできなかった。

そこで、本研究ではWC粉末とFe粉末、Al粉末を短時間のMA処理によって混合し、パルス通電焼結によりWC-20mass%Fe₃Al合金を作製することを試みた。本プロセスでは、焼結時にFe₃Alを合成させることにより、MAで合成したFe₃Al粉末を用いるより均質な複合材料を作製することを目的にしている。

2 実験方法

MAは、Fe粉末(神戸製鋼所製アトマイズ粉末300NH, 99.8 mass%Fe), Al粉末(和光純薬製, 99.5mass%Al)およびWC粉末(スタルク製, FSSS, 粒径0.6 μ m)をWC-20mass%Fe₃Al組成になるように秤量し、遊星型ボールミル(伊藤製作所製)により72ks間のメカニカルアロイング(MA)処理を行った。MAの公転および自転の回転速度は170r.p.m.とした。MA雰囲気は減圧アルゴンガス雰囲気とし、1回当たりボール重量の10%に相当する粉末を処理した。なお、MAの容器(500ml)およびボール(10mm ϕ)にはクロム鋼製(Fe-11mass%Cr)のものをを用いた。得られたMA粉末の熱的な安定性をDTAによる熱分析で、構成相をX線回折により同定した。DTAは20ml/minのアルゴンガス気流中にて、20K/minの昇温速度にて1273Kまで加熱して行った。また、X線回折はCu管球を用いて回折角度が20°から90°の範囲で行った。

得られたMA粉末はパルス通電焼結装置(エスエスアロイ製PLASMAN)により、黒鉛型を用いて1423Kにて焼結を行った。パルス通電焼結(以下、PCSと記す)の条件は、周波数100Hzで、ON/OFFが1:1、パルスのボトム電流値を0Aとしてピーク電流値によって加熱を行うことにした。焼結は10Pa程度の真空中で、加圧力を33MPaとして行った。なお、成形に用いた黒鉛型はFig.1に形状を示すように、9mm $\times$ 28mm $\times$ 5mmの抗折試験片が作製できる型⁹⁾を用いた。黒鉛型は割り型であり、外側には型の強度を高め、輻射伝熱を抑えるために、C/Cコンポジットを用いている。焼結時の温度は黒鉛型に挿入したR熱電対により測定し、焼結に伴う厚みの変化も測定した。

Fig.1 Dimension of graphite mold for pulsed current sintering.

得られた焼結体について、構成相をX線回折により同定するとともに組織を光学顕微鏡により観察した。また、焼結体の密度をアルキメデス法にて、硬度をロックウェルAスケール(HRA)にて、抗折強度を3点曲げ試験にて評価した。

3 実験結果および考察

72ks間のMAでは、配合重量の90%以上の粉末を回収することができた。これは、短時間のミリングのためにボールや容器への付着が生じていないことが大きな原因であろうと考えられる。配合した粉末の大部分を回収できたことから、得られたMA粉末の組成は目的とするWC-20mass%(Fe-25at%Al)組成であると推定される。72ks間のMAで合成したWC-20mass%Fe₃Al粉末のDTA曲線をFig.2に示す。MAでFe粉末とAl粉末から均質なFe-Al粉末を合成するには360ks間程度のMA処理が必要⁹⁾となる。そのため、本実験の72ks間のミリングではミリング中にFe₃Al相が合成されているとは考えにくく、まだFeとAlが微細に分散している状態であろうと考えられる。FeとAlは加熱すると、燃焼合成反応によって金属間化合物相を形成することが知られている⁹⁾。DTA曲線には900K付近に大きな発熱反応が認められているが、これはFeとAlからFe₃Al金属間化合物が燃焼合成されたことを示しているものと考えられる。ただ、DTA曲線にはこの大きな発熱反応の前後に小さな発熱反応が生じており、それぞれの発熱反応がどのような反応に対応するのかまでは特定することができなかった。しかし、これらの発熱反応がすべて終了する温度は本実験の焼結温度(1423K)よりかなり低いことから、本実験条件においては焼結中にこの反応が終了し、成形体はWCとFe₃Al相から構成されるWC-20mass%(Fe₃Al)合金になるものと期待される。

Fig.2 DTA curve of mechanically alloyed WC-20mass%Fe₃Al powder for 72 ks.

PCSによる焼結体のX線回折パターンをFig.3に示す。MA粉末ではWCのピークしか判別できなかったが、焼結体では Fe_3Al 相の存在が確認できた。したがって、DTAで観察された発熱反応はFeとAlから Fe_3Al が合成される燃焼合成反応を示すものであり、焼結時にこの反応が生じたことが確認された。また、焼結体のX線回折パターンの中にはWCと Fe_3Al のピーク以外は観察されておらず、本焼結条件ではWCと結合相の反応は生じていないものと考えられる。特に、 Fe_3Al を結合相とする超硬合金では、WCとFeが反応して Fe_3C の生成が懸念されるが、本焼結条件下では生成しなかったものと考えられる。これは、焼結温度が1423Kと一般の超硬合金の焼結温度(約1650K)より低いことに起因しているものと考えられる。

PCSにおけるMA処理した粉末の焼結挙動をFig.4に示す。

Fig.3 X-ray diffraction pattern of WC-20mass% Fe_3Al sintered at 1423 K.

Fig.4 Die temperature and shrinkage of WC-20mass% Fe_3Al plotted against sintering time.

横軸は焼結時間を示し、縦軸は黒鉛型の温度および試料の厚みの変化量を示す。なお、試料の厚みの変化量は収縮を正方向としている。パルス電流の周波数を100Hzに固定して、ピーク電流値をマニュアルで制御することにより加熱しているため、昇温速度は一定にはなっていない。しかし、試料の収縮量は950 K付近の温度から顕著に大きくなっている。これはDTAの結果と併せて考えると、燃焼合成反応が生じると同時に焼結が大きく進行するものと考えられる。ただ、WC-Co超硬合金の焼結のように液相の生成を伴わないので、WC-20mass% Fe_3Al 合金ではゆっくりと焼結が進行している。このことから、緻密な成形体を作製するには長時間の焼結が必要であり、高温で長時間保持することが効果的であろうと考えられる。

本実験条件で作製したWC-20mass% Fe_3Al 焼結体と、MAで Fe_3Al 合金を合成してWC粉末と混合し、PCSにて焼結したWC-20mass% Fe_3Al 焼結体⁹⁾の光学顕微鏡による組織をFig.5に示す。MAでFe粉末とAl粉末から Fe_3Al 合金を合成すると粗い粉末が合成されるため、WC粉末と均質に混合することが難

Fig.5 Microstructure of pulsed current sintered WC-20mass% Fe_3Al alloys which were sintered after (a) mechanical alloying of Fe, Al, WC for 72 ks and (b) mixing of mechanically alloyed Fe_3Al and WC.

しい。出発原料にB粉末を少量(5at%)添加すると、MAで合成されたFe₃Al粉末が微細になり³⁷⁾、WC粉末と均質に混合することが可能となる。なお、Fig.5で白くみえる部分は結合相である金属間化合物を示している。Fig.5(b)ではMA粉末の形状が残っており、結合相の分散状態が悪くなっている。一方、本実験条件で作製した焼結体では結合相が均質に分散しており、ミリングした粉末の形状は認められない。短時間のミリングでは金属間化合物相が生成していないため、焼結時に燃焼合成反応が生じて部分的に高温になることが考えられる。PCSでは加圧を行っているため、燃焼合成反応時に一部溶解した金属間化合物相がWC粒子間に浸潤したのではないかと考えられる。その結果、焼結時に燃焼合成反応を伴わなかったFig.5(b)では結合相の中にやや大きな10 μ m以上(MA粉末と同程度の大きさ)の結合相のみの部分が観察されるが、Fig.5(a)では結合相は微細に分散している。Fig.5(a)の結合相部分をさらに詳細に観察するため、SEM/EDXによる観察結果をFig.6に示す。Feの分散状態とWの欠損状態から、本実験プロセスで得られたWC-20mass%Fe₃Al合金では、一般の超硬合金で観察されるCoプールに相当する欠陥(以下、結合相プー

ルと記す)は5 μ m以下になっていることがわかる。MAでBを添加してFe₃Al合金を合成する場合には、ミリング時間や条件によってすでに報告⁷⁾しているようにこの結合相プールが繊維状になることがあり、繊維強化による機械的特性の改善も期待できるが、結合相プールが大きくなると一般にWC粒子の分散が悪くなり焼結体の機械的特性が均質にならない。Fe₃Al合金粉末を用いてWC-Fe₃Al合金を作製すると、出発原料であるFe₃Al粉末が微細でなければこの結合相プーを小さくすることは難しい。しかし、短時間のミリングによってFe₃Al相が合成されていない粉末を用いると、Fe₃Al相が焼結時に燃焼合成反応により生成するため結合相の分散状態が改善され、結合相プーの低減をはかれることが明らかとなった。ただ、燃焼合成反応を利用すると局所的な高温部が発生してWC粒子と結合相の反応が懸念されるが、X線回折やEDXの結果から燃焼合成反応による反応物の生成は認められなかった。

得られた焼結体(Fig.5(a))とMAで合成したFe₃Al粉末から作製した焼結体(Fig.5(b))の機械的特性の比較をTable 1に示す。いずれの合金も結合相が20 mass%もあるにもかかわらず

Fig.6 SEM/EDX images of pulsed current sintered WC-20mass%Fe₃Al alloy. (a) SEM, (b) Al, (c) Fe, (d) W.

Table 1 mechanical properties of pulsed current sintered WC-20mass%Fe₃Al alloy which were prepared by (a) mechanical alloying of Fe, Al, WC for 72 ks and (b) mixing of mechanically alloyed Fe₃Al and WC.

	Density(g/cm ³)	T.R.S.(MPa)	Hardness(HRA)
(a)MAed Fe,Al,WC	11.96	1380	90.7
(b)MAed Fe ₃ Al+WC	12.23	1515	91.6

ず, 90HRAを越える高い硬度を有している。これは結合相が金属間化合物であり, Coより高硬度であることに起因しているものと考えられる。WC-Co超硬合金に比べると, WC-Fe₃Al超硬合金はWC量を減じても硬度が低下せず, 耐摩耗性などの特性を維持できるものと考えられる。すなわち, WC-Fe₃Al超硬合金では従来の超硬合金と同じ硬度を有する材料を安価に作製することが可能となる。

両者の密度を比較すると, 分散状態が悪いFe₃Al粉末から作製した焼結体の方が高くなっている。これは, 燃焼合成反応で3Fe+Alの状態からFe₃Al相が生成する際に体積減少があり, 焼結時に加圧は行っているものの結合相の収縮に焼結体の変形が追従できずに, 小さな気孔が残存したものと考えられる。焼結体の光学顕微鏡組織には明瞭な気孔が観察できなかったことから, WC粉末と結合相の界面にかなり小さな気孔が存在するものと考えられる。そのため, 燃焼合成反応を利用した焼結体の方が密度は3%程度小さくなり, 抗折強度も結合相が不均一であるにも関わらずFe₃Al粉末から作製した焼結体の方が若干高くなっている。抗折強度を改善するためには, 焼結体の密度を高くする必要がある。そのためには焼結時の収縮曲線から考えて, より高温での焼結や長時間の保持が有効であろうと考えられる。

焼結体を1703Kまで加熱したのち, さらに1573KでHIP処理を施すと, Fig.7に示すような光学顕微鏡組織になった。高温で長時間保持したために気孔は減少し, 密度は12.12g/cm³になった。WC-20mass%Fe₃Al合金は高温で長時間保持することにより, 焼結体の密度を高くできることがわかった。しかし, この条件ではWC粒子が粒成長しており, その抗折強度は1138MPaに低下し, 硬さは85.5HRAになった。HIPではPCSに比べて, 昇温速度や冷却速度が遅いため, このようなWCの粒成長が生じた可能性が高い。本実験では1423KでPCSによる焼結を行っているが, 今後さらにPCSによる焼結温度を高くするとともに成形時の加圧力を高くすることにより, HIPで得られたような緻密な成形体をWCの粒成長を抑えて作製できるものと考えられる。工業的に利用できるWC-20mass%Fe₃Al合金を作製するためには, PCS時の焼結パターン(温度および圧力)の最適化が今後の課題である。

4 ま と め

WC-20mass%Fe₃Al超硬合金を作製するため, Fe粉末, Al粉

Fig.7 Microstructure of a HIPed WC-20mass%Fe₃Al alloy.

末およびWC粉末を出発原料として72ks間という短時間のメカニカルアロイング処理により合金を合成した。さらに, 得られたMA粉末をパルス通電焼結により焼結過程で燃焼合成反応を誘発して固化成形することを試みた。その結果, 以下のことが明らかになった。

- (1) 72ks間のメカニカルアロイング処理で得られた粉末は加熱すると, 900K程度で燃焼合成反応を示す。そのため, 1423Kでパルス通電焼結を行うと, WC相とFe₃Al相のみで構成される焼結体得られる。
- (2) メカニカルアロイング法でFe₃Al合金を合成してWC粉末と混合するとWC粒子の分散が悪くなるが, 燃焼合成反応を利用してWC-20mass%Fe₃Al合金を作製するとWC粒子の分散状態の良い合金が得られる。燃焼合成反応を行うと, MA粉末の形態はなくなり, 結合相プールは5μm程度の大きさである。
- (3) 燃焼合成を利用して焼結を行うと結合相の分散状態は改善されるが, その抗折強度はあまり向上しない。これは, 燃焼合成反応を利用して作製したWC-20mass%Fe₃Al合金の密度の低さが原因であろうと考えられる。高温で長時間保持することによって密度は向上できるが, WC粒子の粒成長が生じて機械的特性が低下する。

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.
- 3) 福永稔, 町田正弘, 小林慶三, 尾崎公洋: "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", 粉体および粉末冶金, 47(2000)510-514.
- 4) 小林慶三, 坂崎一茂: "Al 液体を利用した FeAl 金属間化合物の成形", 粉体および粉末冶金, 42(1995)1247-1251.
- 5) 松本章宏, 小林慶三, 西尾敏幸, 尾崎公洋, 杉山明, 神谷晶, 朝比奈正: "パルス通電焼結技術を利用した FeAl-WC 複合材並びに金属接合体の作製", 名古屋工業技術研究所報告, 49(2000)141-149.
- 6) 辻本得藏他: "金属間化合物素形材—技術革新の原動力—", 財団法人素形材センター, (1994)155.
- 7) 福永稔, 町田正弘, 小林慶三, 尾崎公洋: "Fe-25at%Al を結合相とした超硬合金の作製", 粉体および粉末冶金, 48 (2001)616-620.