溶射サーメット (WC-Co) 皮膜の組織と特性

Structure and Properties of Thermal Sprayed Cermet (WC-Co) Coatings

黒田 聖治*・渡邊 誠*

Seiji KURODA and Makoto WATANABE

Key Words: Wear Resistance, Carbides, HVOF, Warm Spray, Decarburization, Rapid Solidification, Hardness, Toughness, Cold Spray

1. 緒言

溶射皮膜の主要な適用分野に耐摩耗コーティングがあり、産業界の広い分野で実績がある。近年は、硬質クロムメッキの代替技術としても航空機のランディングギアを始めとして、種々の機器で検討が進められている。皮膜材料としては、アルミナ等のセラミックスや WC-Co 等のセラミックスと金属を複合化したサーメットが用いられる場合が多いが、特に後者は高速フレイム (High Velocity Oxy-fuel: HVOF) 溶射法が開発されてから皮膜の特性が向上し、製鉄・製鋼ライン、製紙・印刷機器、化学装置、金型等の広い分野に用途が拡大している。

材料面では、WC-Co に代表される超硬合金は、焼結体として硬さと破壊靱性の両特性に優れることから、各種切削工具や耐摩耗性が要求される様々な用途に用いられており¹⁾、溶射サーメット皮膜の基本材料とも考えられる。その原料となるタングステン鉱石の埋蔵量は極少数の産出国に偏在しており、2003 年では世界の生産量のおよそ 83 % を中国が占めている状態である²⁾。このような状況の中、近年、世界的な需要の増加と産出国の国家的資源戦略により、WC の原料価格は高騰しており、資源確保が困難な状況も起きつつあり、WC 自体の使用量の減少およびその再利用を可能とする技術が求められている。この省資源化の一つのアプローチとして、WC-Co コーティング材を用いることにより、焼結バルク体の利用分野を一部代替することが考えられる。安価かつ資源豊富な鉄系基材を用いて、表面のみをコーティングすることにより、WC 使用量の大幅な低減が期待出来る。

本稿では、サーメット材料、溶射プロセス、HVOF 溶射によるサーメット皮膜及び近年 NIMS が開発したウォームスプレーによるサーメット皮膜の組織と特性について、主に WC-Co を例として解説する。

2. 高速フレイム溶射法とウォームスプレー法

サーメット材料のコーティング技術としては、高速フレイム (HVOF) 溶射が現在、最も広く利用されている³⁻⁵⁾。HVOF 溶射法の原理を Fig.1 (a) に示す。燃料としては可燃ガス (プロピレン、アセチレン、水素等) や灯油を用い、酸素と燃焼室中で混合・燃焼させてノズルから噴出させることによって超音速の高温ガス流を発生させ、その中に原料粉末を注入し、加速・加熱させて基材上に衝突させることにより成膜する。通常、その粒子速度は 500 m/s を超え、飛行粒子の温度は約 2000 °C にもなる。この高温によって粒子が熔融または半熔融状態で基材に衝突し、積層し皮膜が形成される。基材に投射される粒子速度が高いために非常に緻密かつ密着性の良い皮膜を作成することができる。

しかし、代表的なサーメット材料である WC-Co を例にとると、後述するように HVOF 溶射により作成された皮膜であっても、その破壊特性は焼結バルク体と比較して大きく劣り、利用分野の拡大において大きな壁となっている^{6,7)}。

Fig.1 Schematics of High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) spray (a) and Warm Spray (WS) (b) apparatus.

* (独)物質・材料研究機構ハイブリッド材料センター (〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1)
National Institute for Materials Science, Hybrid Materials Center (1-2-1, Sengen, Tsukuba, Ibaragi, 305-0047, Japan)

Table 1 Typical spray conditions of HVOF and WS for WC-Co coatings.

	HVOF	WS
Barrel length (mm)	152	203
Spraying distance (mm)	380	200
Fuel (l/min)	0.38	0.38
Oxygen (l/min)	944	778
Nitrogen (l/min)	-	500
Powder feed rate (g/min)	80	80
Powder feed gas	Nitrogen	Nitrogen

溶射皮膜の脆さの要因として、溶射プロセス時における (i) WC の脱炭反応による脆性な W_2C 相の生成、(ii) WC の Co バインダーへの溶解による脆性な η 相 (W_3Co_3C , W_2Co_4C 等) やアモルファス相の生成が主な要因であると考えられている^{6,8,9)}。不活性雰囲気中において焼結法等により作成される WC-Co バルク体が、純粋に WC と Co の二相からなるのに対し、HVOF 溶射法により作製される皮膜は化学組成、冶金組織の観点からかなり異なるものになっている。このため、これら溶射プロセス時の劣化反応を抑え、かつ緻密な皮膜を作成することが出来れば、現在の WC-Co コーティング材の特性を飛躍的に改善させることが十分に期待できる。

この考えに沿ったプロセスが二段式 HVOF 溶射（通称ウォームスプレー：WS）であり、その原理図を Fig.1 (b) に示す。通常の HVOF 溶射装置の燃焼室と粉末供給口の中間に混合室を設け、そこに室温の不活性ガス（通常は窒素）を吹きこんでガス温度を低下させてから粉末を吹きこみ、加熱・加速して基材に吹き付ける。粉末供給地点でのガス温度は窒素流量によって大幅に変化させることが可能で、およそ 2000 ~ 500 °C の間が制御範囲である。近年、コールドスプレーにおいてもガス温度を上昇させる方向で装置開発が進められており、最新の機種では 1000 °C に到達しつつある。従って、Warm Spray は HVOF とコールドスプレーの中間の温度領域の溶射法と言える。プロセスの考え方の基本は、粉末粒子を溶融させずに材料の劣化を制御し、融点以下の軟化状態で高速度に基材に堆積させ、付着効率や皮膜の緻密化を達成しようとするものである。Table 1 に本報告で引用される研究で主に用いた HVOF 及び WS 装置の代表的な動作条件を示す。燃料は灯油で、酸素と混合・霧化されて、燃焼室に吹きこまれて連続的に燃焼する。WC-Co に関しては、窒素流量は毎分 0.5 m^3 と WS としては低めの値であり、材料によっては $1 \text{ m}^3/\text{min}$ 以上の流量も用いられる。これまでにチタンや WC-Co、金属ガラス、酸化チタン、高分子材料（PEEK）等についての報告がなされている¹⁰⁾。

Table 2 Major carbide-based feedstock materials for HVOF spraying in the market.

WC 系	WC/Co	WC/12Co, WC/17Co	Hv1300	超硬品の代替・粉碎機底板・スクリーン
	WC/Ni	WC/30Ni	Hv870	耐食・耐摩耗に優れる
	WC/CrC/Ni	WC/20Cr ₃ C ₂ /7Ni	Hv1200	耐高温酸化に優れる・製紙ロール
	WC/Co/Cr	WC/10Co/4Cr	Hv1150	耐酸化・耐食に優れる
	WC/NiCr	WC/27NiCr	Hv1000	WC 自溶合金・オキサイドフリーの皮膜・製紙ロール
CrC 系	CrC/NiCr	Cr ₃ C ₂ /20NiCr, Cr ₃ C ₂ /25NiCr	Hv1000	800°C耐フレッティング・マンドレル・ボイラーチューブ

3. サーマット溶射材料

サーメット溶射材はセラミックスと金属を何らかの方法で組み合わせたもので、セラミックスとしては酸化物、炭化物、ホウ化物、ケイ化物、窒化物等が用いられる。これまで国内外で研究されてきたサーメット溶射材の種類は数多くあるが、市販されているサーメット溶射材料のほとんどは炭化物系であり、その中でも WC 系と Cr_3C_2 系が最も多い。一般的に WC 系は低温域（500 °C 以下）、 Cr_3C_2 系は高温域（900 °C 以下）での使用に有効とされ、腐食環境で使用される場合はサーメット中の金属成分に耐食性を向上させる Cr や Ni 等を添加することが多い。Table 2 に市販されているサーメット溶射材の特性とその用途を示す。

サーメット皮膜を得る為に単にセラミック粉と金属粉をブレンドして溶射しただけでは、優れた溶射皮膜を得ることは難しい。この場合、セラミック粒子単体は、基材に付着せずにリバウンドすることもあり、結果として皮膜中のセラミック粒子の割合が少なくなる可能性も大きい。一般的にサーメット粉末は焼結-粉砕法、あるいは造粒-焼結法と呼ばれる製法によって単一粒子の中にセラミックと金属を複合化して作製されており、多くのメーカーは造粒-焼結法によって製造している。この造粒-焼結法とは微粉末を混合、造粒した後に焼結し、解砕・分級したものである。サーメット溶射材料については、文献が詳しい¹¹⁾。

4. HVOF 溶射皮膜の組織と特性

4.1 HVOF 溶射した WC-Co 皮膜の組織

近年、Ponthepp らは代表的なサーメット溶射材である WC-Co に着目し、HVOF 溶射皮膜の組織と特性に関して系統的な研究を行った⁹⁾。その要約を以下に紹介する。Table 3 が用いられた WC-Co 造粒焼結粉の組成と密度である。材料側のパラメータとして、WC の粒子径と Co の量に注目し、前者の平均値としては 0.2、2、6 μm の 3 種類、後者として

Table 3 Feedstock powders of WC-Co used in the study.

Powder		Density (g/cm ³)
WC size	%Co	
0.2	8	5.63
0.2	12	4.97
0.2	17	4.48
0.2	25	4.13
2	8	4.43
2	12	4.5
2	17	3.94
2	25	3.65
6	8	4.51
6	12	4.09
6	17	3.71
6	25	3.61

Fig.2 Pseudo binary phase diagram of WC-Co system (a) and a typical microstructure (back scattered electron image) of sintered WC-Co bulk (b).

8、12、17、25 wt% の 4 種類、計 12 種類の原料粉末が用意された。HVOF 溶射条件は、Table 1 に示した標準条件で一定とされた。

Fig.2 は WC-Co の擬二元系状態図 (a) と、焼結体の断面組織像 (後方散乱電子 : BSE 像) (b) である。WC-Co は超硬合金として切削工具等に広く用いられている材料であり、液相焼結法が製造に用いられる。状態図から分かるように、この系は、WC と Co の間には他の化合物は存在せず、高温で出現する液相中には WC が 20 % 以上溶解する。このため、溶融した Co は WC に対して濡れ性に優れており、液相は WC 粒子の隙間を容易に充填する。緻密化した後に温度を下げていくと、液相中に過剰に溶解した WC は再び析出して、最終的には WC-Co の二相組織に戻る。Fig.2 (b) の組織は、WC の結晶を均質な Co バインダー相が結びつけている状態をよく示している。この組織によって超硬合金は優れた硬度と靱性を併せ持つと考えられる。

Fig.3 BSE images of feed stock powders with different WC size Wit 12% Co content (a, c, e) and corresponding HVOF coating cross sections (b, d, e)

Fig.3 は 12 wt%Co の組成で WC 粒径が異なる粉末と、対応する HVOF 溶射皮膜断面組織の BSE 像である。原料は WC 粒子と Co 粒子がある程度の空隙を残しつつも一体化した状態であることが分かり、さらに Table 3 の粉体の見掛け密度からも WC 粒径の粗い粉末ほど、密度が低い傾向が認められる。得られた皮膜中の WC 粒子は、角が丸く、またかなり小さくなっているものも認められ、溶射時の高温で溶融 Co 中に溶出したことが分かる。また、Co リッチなバインダー相のコントラストが不均一になっており、WC が溶け込んだ部分は明るくなっている。これらのことから、HVOF 溶射では、Co バインダーが溶融し WC が溶出、基材上の衝突・堆積後の急冷によって合金化したバインダー組成がそのまま皮膜に出現していることが分かる。また、WC の溶出量は皮膜中でかなりばらつきがある。Fig.4 は原料粉末の Co 量が異なる場合の HVOF 皮膜の断面組織であるが、Co 量が多いほど Co 相の合金化の程度が大きいことが見て取れる。さらに、高温では脱炭反応、酸化反応も進んでおり、Fig.5 に示す皮膜の X 線回折 (XRD) スペクトルには WC-Co 状態図上には無い、W₂C や W も出現している。また、Co のピークが非常に広がっており、急冷凝固によってナノ結晶、アモルファス化しているとの報告がある^{12, 13)}。

Fig.4 BSE images of HVOF WC-Co coatings of 2 mm WC with different Co contents: (a) 8%, (b) 12 %, (c) 17%, and (d) 25% ⁶⁾.

Fig.5 XRD spectra of coatings from 12 Co powders with different WC sizes (a) and medium size (2 mm) WC coatings with different Co contents (b) ⁶⁾.

4.2 溶射した WC-Co 皮膜の機械特性

Fig.7 は、HVOF 溶射皮膜の硬度を断面組織から算出された実際の炭化物量を横軸にプロットしたもので、点線は文献による焼結体の値である。溶射皮膜中の炭化物量は、バインダー相中への溶出、さらには基材上での衝突時に跳ね返されることによって、原料粉末よりかなり少なくなっている。しかし、対応する焼結体よりは相当程度硬く、これはバインダー相の硬度が高いことを示している。また、WC 粒子径への依存性も焼結体に比べて非常に小さく、WC 径が細かくても必ずしも硬度が高い結果とはなっていない。Fig.8 は研磨した断面にピッカース圧子を押し込み、発生したクラックの長さから破壊抵抗値を求めた結果である。組成にかかわらず 5 MPam^{1/2} 以下の低い値しか得られておらず、試験後の亀裂経路を調べるとバインダー相中の W リッチの部分が優先的に割れており、脆性な組織であることが分かる。Fig.7 と 8 のデータは、HVOF 溶射 WC-Co

Fig.6 Porosity of HVOF WC-Co coatings as a function of Co content ⁶⁾.

Fig.7 Hardness of HVOF WC-Co coatings as a function of carbide volume fraction. The hardness of typical sintered WC-Co are also indicated by the dashed lines for comparison ⁶⁾.

Fig.8 Fracture resistance HVOF WC-Co coatings as a function of carbide volume fraction evaluated from the lengths of the cracks induced by the Vicker's indentation on the cross sections. The values of typical sintered WC-Co are also indicated by the dashed curves for comparison.

Fig.9 Interface fracture toughness of HVOF WC-Co coatings with various WC particles sizes as evaluated by the 4 point bending test with a pre-crack³⁾.

Fig.10 Abrasive wear resistance of various HVOF WC-Co coatings evaluated by the Suga abrasion tests.

皮膜の基本的な機械特性の特徴と焼結体との違いをよく表わしている。

Fig.9は渡邊による皮膜の密着性に関する結果である³⁾。4点曲げの試験片の引っ張り側に皮膜を形成し、皮膜中に縦方向の予亀裂を導入後、曲げ試験を行い、亀裂が皮膜と基材の界面を走って皮膜がはく離した時の荷重から皮膜と基材の界面靱性値が計算された。同一メーカーの粉末(A-E)については、WC粒子径が大きいほど界面靱性値は高くなり強い密着性があることが分かった。この傾向は、皮膜—

基材界面でWC粒子が鋼基材へ食い込む効果によって定性的に説明された。

Fig.10はスガ摩耗試験の結果である。Co量が多いほど、またWC粒子径が細かいほど摩耗量が多くなることが示されている。焼結体では、WC微粒化による耐摩耗性の向上が報告されており¹⁴⁾、HVOF溶射では同様の効果が必ずしも得られないことを示している。

以上に述べた研究では、HVOF溶射条件は一定であるので、同一材料でもプロセス条件を変化させれば異なる結果が得られる可能性があることは、注意が必要である。

5. ウォームスプレー法

近年、黒田、川喜多ら^{10, 15)}は従来のHVOF溶射法を改良したウォームスプレーを開発し、これまで大気中では困難であった純度の高いチタン皮膜の作成に成功した。Fig.1(a), (b)にHVOF溶射法とWS法の原理図を示したが、WS法では、フレーム温度を500～2000℃の範囲内において制御することによってスプレーされる粒子の温度を制御し、その融点以下で粒子を固相状態のままスプレーすることや、酸化や溶解といった反応を抑制することが可能となっている。前述したように従来のWC-Co溶射皮膜の脆さの要因は、極短時間とはいえ高温のフレームにさらされることによる脱炭や反応相の生成といわれている。そのため、飛行粒子の温度をWCとCoの共晶温度である1310℃程度に下げることができれば、低靱性な η 相の生成を抑えた皮膜を得ることが期待できる。また、低温化により大気との反応に伴う脱炭の抑制も期待できる。この場合、WC-Co原粉末は固相状態のまま基材へ衝突することになるため、従来の原粉末を溶かして基材へ密着させるいわゆる”溶射”とは、根本的に異なる密着プロセスを有している。このような背景のもと、渡邊ら¹⁶⁾およびP. Chivavibulら^{17, 18)}は、WS法をWC-Co皮膜の成膜に適用し、その皮膜組織、力学特性について詳細な研究を行った。

5.1 WC-Co スプラット組織

Fig.11に、HVOF溶射およびWS法それぞれにより得られた、単一粒子が基材へ衝突・密着した組織（以降、スプラットと呼ぶ）の比較写真を示す¹⁶⁾。それぞれ(a) HVOF溶射、(b) WS（窒素量：500 L·min⁻¹）、(c) WS（窒素量：1500 L·min⁻¹）に対応しており、上段がスプラット全体像、下段(d) (e)が中央部組織の高倍率像になっている。HVOF溶射スプラットの溶融組織が、基材に衝突し飛散、凝固した典型的な組織を示しているのに対して、WSのスプラットは紙面垂直方向に扁平した楕円状にて基材にくいこんでおり、固相に近い状態で衝突したことを示している。特に窒素量1500 L·min⁻¹の場合、スプラット内の組織は角張った粗粒からなっており、粒子温度が低かったことを物語っている。一方で、窒素量500 L·min⁻¹の場合、スプラット全体として

Fig.11 Splat microstructures deposited by (a)HVOF, (b)(d)Warm Spray with nitrogen flow rate of $500\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, and (c)(e) Warm Spray with nitrogen $1500\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. (d)and(e) are higher magnification images of (b) and (c) respectively.

Fig.12 Cross sectional image of a coating deposited by Warm Spray deposition.

は固相に近かったと考えられるが、細部を見ると WC の周りに固溶体の形成もしくは液相が覆っていたことが認められ、窒素量の違いにより飛行粒子の温度が大きく変化していることを裏付けている。WS において窒素量がゼロの状態は、HVOF 溶射にはかならない。したがって、**Fig.11** は WS により WC-Co 粒子の状態を溶融状態から固相状態までシームレスに制御できることを意味しており、本プロセスの特長を明確に示している。また、窒素量 $1500\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ の場合、多数の空隙がスプラット内に存在している。皮膜はスプラットの連続堆積により形成されるため、ほぼ完全な固相状態にて衝突しているこの条件では、これら微細な空隙を以降の粒子の衝突により接合していくことは困難と推測され、緻密な皮膜を得ることは難しいと予想される。

5.2 WC-Co コーティング組織

Fig.12 に WS にて作成した皮膜 (窒素流量: $500\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) の断面 SEM 像を一例として示す¹⁶⁾。写真から明らかなように、厚さ $300\mu\text{m}$ 以上の緻密な皮膜を得ることができる。

Fig.13 SEM observations of (a) HVOF WC-12 Co, (b) WS WC-12 Co, (c) HVOF WC-25 Co, and (d) WS WC-25 Co coatings¹⁷⁾.

さらに **Fig.13** には、12 wt% および 25 wt% の異なる Co 量を含む原粉末 (WC 粒径 $0.2\mu\text{m}$ 、二次粒子径: $15\sim45\mu\text{m}$) を、HVOF 法および WS 法により成膜し、得られた皮膜の組織を示す¹⁷⁾。それぞれ、(a) HVOF WC-12 Co、(b) WS WC-12 Co、(c) HVOF WC-25 Co、(d) WS WC-25 Co の組織写真である。適用した成膜条件を **Table 1** に示す。白い粒子が WC であり、粒子間の灰色であらわされる領域が Co バインダー相である。HVOF 溶射皮膜 (**Fig.13** (a) (c)) では、WC 粒子の角が取れ丸まっている。これはプロセス時の高温にさらされることにより、Co バインダー相内へと溶解した結果である。また、バインダー相は濃い灰色の領域もあれば薄い灰色の部分もあり、まだらな色合いの積層となっている。各粒子の温度履歴の差に依存して溶解の程度が異なり、不均一な組織となっていることが理解できる。EDS による分析の結果、白いバインダー相はタングステンが豊富に溶け込んだ領域であり、濃い灰色の部分は相対的にタングステン量が少ないコバルトを主とした組織であった。これに対して WS により作成された皮膜 (**Fig.13** (b) (d)) は、HVOF 皮膜と比較すると WC がより角張っており、また白い WC の領域と濃い灰色のバインダー相の二色のみで構成されている。焼結バルク体に極めて類似した組織である。さらに、それぞれの Co 量で得られた組織を HVOF および WS で比較した場合、明らかに WS 皮膜中の炭化物の体積率が、HVOF 中のそれよりも多いことが理解される。特にこの傾向は、Co 量の多い 25 %Co 原粉末を利用した場合に顕著である。したがって、同じ原粉末を利用しても、HVOF では溶解や脱炭反応により、炭化物体積率が減少するのに対し、WS ではより多くの炭化物粒子を皮膜中に残

Fig.14 XRD spectra of (a) HVOF and (b) WS coatings. The result of WC-12 Co powder is given for a comparison¹⁷⁾.

存させることが可能である。

Fig.14 には、Co 量 12, 17, 25 wt% の原粉末 (WC 粒径: $0.2\ \mu\text{m}$) より作製した皮膜の XRD 分析結果を、(a) HVOF および (b) WS の両ケースについて示している¹⁷⁾。成膜条件は **Table 1** と同じである。**Fig.14 (b)** には原粉末の測定結果も併せて示している。HVOF 溶射皮膜の場合、 40° 近辺に明瞭なピークがある。また $30\sim 50^\circ$ 全域に渡ってハローパターンを示しており、皮膜内に W_2C やアモルファス相が形成していることが分かる。一方、原粉末、そして WS 皮膜では W_2C 相やアモルファス相に対応するようなパターンは認められない。したがって、少なくとも X 線回折により捕捉できるレベルでは、WS 皮膜は、WC および Co 相から構成されているといえる。ただし、Co のピーク位置に注目すると、12 Co、17 Co では低角度側へ移動するとともに半値幅も大きくなり、25 Co の場合では、二つのピークとなっていることが認められる。このピークシフトの要因については、まだ十分に解明されていないが、ローカルな領域での Co 層への W、C 元素の固溶、もしくは高速衝突に伴う Co 層内への大きな残留ひずみの導入および結晶粒の微細化によるものではないかと考えられる。

Fig.15 (a) Hardness and (b) fracture resistance as a function of cobalt content. Values of the sintered materials were given for a comparison¹⁷⁾.

5.3 WC-Co コーティング組織

前節で示した試料のビッカース硬さと原粉末中の炭化物体積率の関係を **Fig.15 (a)** に示す¹⁷⁾。ビッカース硬さは荷重 300 g 重、保持時間 15 秒にて測定された。HVOF 皮膜の場合、原粉末中の Co 量と硬さの間にあまり相関が認められない。これは、溶射時に Co バインダー中へ W、C 元素が溶融し、バインダー自体の硬度が増加しているためと考えられる。一方で、WS 皮膜では、Co 量の増加に伴い、硬さが減少していく傾向を示し、×印で示される焼結バルク体と同様な傾向となっている。このことは、WS 皮膜が焼結バルク体と同様の組成からなることを裏付けている。ただし、この試験片の場合、両者の間には 200 Hv 程度の差があり、WS 皮膜の方が焼結体よりも柔らかい。また、焼結体の傾向から、WS において、より Co 量の少ない皮膜を成膜できれば、さらに硬度の高い皮膜が得られるものと推定される。**Fig.15 (b)** には、IF 法により測定した破壊抵抗 K_{IC} の評価結果を示している¹⁷⁾。破壊抵抗の評価はビッカース硬さ試験機において、荷重 10 kg 重を負荷し、生じるき裂長さから評価している。HVOF の場合、12 Co が約 $5\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ もっとも破壊抵抗が高く、Co 量が 17, 25 wt% と

減少するにつれ、 $3\sim 4\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ と破壊抵抗は低下していく。WS皮膜の場合は傾向が異なり、12 Co皮膜が最も脆く約 $4\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、17 Co皮膜が最も破壊抵抗が高く約 $6\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、25 Co皮膜では再び減少し、約 $5\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 程度となっている。図中に示されているように、焼結バルク体では、柔らかいCoバインダー相の増加に伴い単調に増加することから、WS皮膜の傾向はバルク焼結体と異なっていることが理解できる。WSにおける固相粒子の密着が、主にCoバインダー相を介してなされているためと考えられ、Co量が少ない場合、気孔やき裂などの未接合部が生じ、破壊抵抗値が低くなっているものと考えられる。一方、WSにより作製された17 CoではHVOFに比べ大きな破壊抵抗の上昇が認められるが、25 Coでは17 Coよりも低い値となっている。この原因については、現在のところ不明である。いずれにしろ、バルク焼結体の値と比較すると、その差は未だ大きく今後の研究の進展が待たれる。

Fig.16には同条件で作製した試料についてスガ摩耗試験を行った結果について示す¹⁷⁾。荷重3 kg重、研磨紙SiC #180、摩耗距離25.6 mにて試験を行った。また、表面性状の影響を除去するために、試料表面を研磨後、試験を開始した。縦軸の体積摩耗量とは、基材である炭素鋼(JIS SS400)を同条件で摩耗試験に供し、その際の重量減少値により、各試験で得られた重量減少値を規格化した値である。したがって、1であれば、基材と同じ耐摩耗性ということになり、値が小さいほど優れた耐摩耗性を持つといえる。HVOF、WS皮膜とも、Co量が少ない皮膜程、優れた耐摩耗性を示した。特に12 Coの場合、WS皮膜はHVOF皮膜よりも約30%程度、高い耐摩耗性を示した。一方で25 Coの場合、WS皮膜はHVOFよりも若干低い値となった。Fig.15では、HVOFとWSにより作製された12 Co皮膜の硬さはほぼ同程度であったが、Fig.14のXRD結果で示したように、HVOF皮膜では、もろい W_2C 相など劣化相の生成が生じている。このため、硬さは同程度であっても、その耐摩耗性という点では大きく差が出たものと思われる。Co量が多い原粉末の場合、HVOFと比べWS皮膜は柔らかく、耐摩耗性が低いと考えられるが、バインダー相の脆化したHVOFと比べ、WSではCoバインダー相が延性を維持しており、明瞭な差が認められなかったものと考えられる。

5.4 微粉末の適用

前節までの結果は二次粒子径 $15\sim 45\text{ }\mu\text{m}$ の原粉末を使ったものであった。これに対し、当グループでは二次粒子径 $5\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の原粉末を用いることにより、皮膜の硬さとスプレーしたままでの表面平滑性の改善に成功している。

Fig.17にWC-12 Co皮膜の表面平滑性とビッカース硬さの分布を示す。 D_p は原料粉末の粒径を意味する。図中、白抜きのシンボルが一般的な粉末を用いたHVOFのもの、黒

Fig.16 Suga wear ratio as a function of Co content¹⁷⁾.

Fig.17 Map of surface roughness and Vickers hardness HVOF and WS coatings for different particle size.

のシンボルがWSの結果を示している。図から明らかなように、二次粒子径 $5\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の粉末を利用することにより、ビッカース硬さ約1600 Hv、表面平滑性約 $1.6\text{ }\mu\text{m}$ をWS皮膜では達成しており、一般的なHVOF皮膜の結果と比べ、大幅な改善を達成している。また、HVOFにおいても、 $5\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の粉末を用いると表面平滑性の改善が認められる。しかし、このような微粉末は、溶融しやすく、ノズル内壁に付着し閉塞させるいわゆるスピittingという現象を生じさせやすい。このため、実際の製品に使用することは困難である。一方で、WSの場合、固相粒子のまま成膜させるため、上記のようなノズル閉塞の問題は、WC-Coでは生じない。このため、より細かい粉末の利用などにより、さらに硬さと平滑性が改善されることも期待できる。

Fig.18 Cross sectional image of WC-12 Co coating (WC size: 0.2 μm) prepared by cross section polisher¹⁸⁾.

5.5 WS WC-Co の課題

これまで見てきたように、WS 法により得られる WC-Co 皮膜は、焼結バルク体と同傾向の特性を有しており、今後の開発により、極めて優れたコーティングとなり得る。本節ではそのために解決されるべき課題について述べる。一つ目は、未接合部の問題である。Fig.18 に、Ar イオンビームにより研磨した WS 皮膜 (WC-12 Co, 二次粒径 5 ~ 20 μm) の断面写真を示す¹⁸⁾。写真から明らかなように大きさ 1 μm 以下の微小な欠陥が多数存在することが認められる。Fig.13 ではこのような欠陥が認められないが、これは機械研磨のために、柔らかい Co バインダー相が塑性変形し、欠陥を埋めてしまっているためと考えられる。このような微小欠陥は、荷重負荷時に応力集中源となり、破壊が生じる要因となる。Fig.15 で見られるバルク焼結体との破壊抵抗値の差は、これら微小欠陥の存在によるものと考えられる。これらの欠陥をいかに減らすことができるかは、WC-Co のみに限らず、固相粒子の衝突現象を利用したコーティング技術、共通の課題といえる。二つ目に、付着効率の問題である。現在のところ、WS による WC-Co の付着効率はおよそ 20 ~ 25 % である。HVOF では 40 ~ 50 % 弱であるため、HVOF と比較した場合、約半分程度となる。付着効率の低下は、作業時間や納期、ガスや消耗品の使用料に直結し、コストを大きく増加させることになる。このため、付着効率をいかに改善できるかも、今後の大きな課題である。

6. 結言

WC-Co を HVOF 溶射した皮膜は産業界で広く用いられているが、その組織や特性は焼結体とはかなり異なり、また成膜条件によっても変化する。その主原因は、バインダー

相の融点以上の温度への加熱と基材上での急冷である。

従来の WC-Co 皮膜の性能を改善し、スプレーコーティング技術による WC-Co の応用範囲を広げていく上で、ウォームスプレー法は非常に有望な技術である。この技術により、従来の高速フレイム溶射法では実現することのできない脆性な脱炭相やアモルファス相の検出されない焼結バルク体に近い組成と組織を有する厚膜の作成が可能である。さらに、二次粒径 5 ~ 20 μm の微粉末と組み合わせることにより、ビッカース硬さ 1600 Hv、表面粗さ 1.6 μm をスプレーしたままの状態で実現している。一方で、破壊抵抗値や耐磨耗性をバルク焼結体と比較すると未だ開きがある。この要因として、皮膜内の微視欠陥の存在が考えられ、今後、プロセスパラメータおよび原粉末組織と、皮膜組織や特性の相関について明らかにし、最適化を図っていくことが必要である。

WC-Co 以外の材料系についても、今後、検討が必要である。また、コールドスプレーによるサーメット皮膜の研究も進められており^{19,20)}、WC-Co よりも容易に成膜できる粉末材料なども発表されている。

謝辞

本稿は多数の共同研究者との共同研究の成果を多く含んでいる。NIMS の川喜多仁主幹研究員、小松誠幸主任エンジニア、P. Chivavibul 博士、石川康成博士、G.S. Raman 教授、フジミインコーポレーテッドの北村順也博士、佐藤和人氏に心より謝意を表する

引用文献

- 1) G. S. Upadhyaya, *Cemented Tungsten Carbides. Production, Properties, and Testing.* (Noyes, New Jersey, 1998).
- 2) Y. Baba, *Mineral Resources Report* 35 (2005) 69-78.
- 3) M. Watanabe, A. Owada, S. Kuroda and Y. Gotoh, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 619-627.
- 4) Y. Ishikawa, S. Kuroda, J. Kawakita, Y. Sakamoto and M. Takaya, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 4718-4727.
- 5) J. M. Guilemany, S. Dosta and J. R. Miguel, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 1180-1190.
- 6) P. Chivavibul, M. Watanabe, S. Kuroda and K. Shinoda, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2007) 509-521.
- 7) M. M. Lima, C. Godoy, J. C. Avelar-Batista and P. J. Modenesi, *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 357 (2003) 337-345.
- 8) C. Verdon, A. Karimi and J. L. Martin, *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* 246 (1998) 11-24.
- 9) J. M. Guilemany, J. M. de Paco, J. Nutting and J. R. Miguel, *Metall. Mater. Trans. A-Phys. Metall. Mater. Sci.* 30 (1999) 1913-1921.
- 10) S. Kuroda, J. Kawakita, M. Watanabe and H. Katanoda, *Science and Technology of Advanced Materials* 9 (2008) 033002.
- 11) 北村順也、サーメット材料、「溶射工学便覧」、沖幸男、上野

- 和夫編 (日本溶射協会、東大阪、2009) p. 160-185.
- 12) J. M. Guilemany, J. M. d. Paco, J. Nutting and J. R. Miguel, *Mater. Trans. A* 30 (1999) 1913-1921.
- 13) A. K. a. J. L. M. C. Verdon, *Mater. Sci. Eng. A* 246 (1998) 11-24.
- 14) 鈴木壽、林浩宏爾、超合金の機械的性質、”超合金と焼結硬質材料 基礎と応用”、鈴木壽編 (丸善、東京、1986) p. 122.
- 15) J. Kawakita, S. Kuroda, T. Fukushima, H. Katanoda, K. Matsuo and H. Fukanuma, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 1250-1255.
- 16) 渡邊誠、ポーンテープ・チバヴィブル、黒田聖治、川喜多仁、小松誠幸、北村順也、佐藤和人 日本金属学会誌 71 (2007) 853-859.
- 17) P. Chivavibul, M. Watanabe, S. Kuroda, J. Kawakita, M. Komatsu, K. Sato and J. Kitamura, *J. Therm. Spray Technol.* 17 (2008) 750-756.
- 18) P. Chivavibul, M. Watanabe, S. Kuroda, J. Kawakita, M. Komatsu, K. Sato and J. Kitamura, *J. Therm. Spray Technol.* 19 (2010) 81-88.
- 19) R. S. Lima, J. Karthikeyan, C. M. Kay, J. Lindemann, and C. C. Berndt, *Thin Solid Films* 416 (2002) 129-135.
- 20) H. J. Kim, C. H. Lee and S. Y. Hwang, *Mater. Sci. Eng. A* 391 (2005) 243-248.