研究論文

摩擦攪拌プロセスによる WC-CrC-Ni 溶射超硬合金皮膜の高硬度化

長岡 亨¹, 木元 慶久¹, 渡辺 博行¹, 福角 真男¹, 森貞 好昭², 藤井 英俊²¹ 地方独立行政法人大阪市立工業研究所, 〒536-8553 大阪市城東区森之宮 1-6-50.² 大阪大学接合科学研究所, 〒567-0047 茨木市美穂が丘 11-1.

Hardening of Thermally Sprayed WC-CrC-Ni Cemented Carbide Layer by Friction Stir Processing

Toru NAGAOKA¹, Yoshihisa KIMOTO¹, Hiroyuki WATANABE¹,
Masao FUKUSUMI¹, Yoshiaki MORISADA² and Hidetoshi FUJII²¹ Osaka Municipal Technical Research Institute, 1-6-50 Morinomiya Joto-ku, Osaka 536-8553, Japan.² Joining and Welding Research Institute, Osaka University, 11-1 Mihogaoka, Ibaraki 567-0047, Japan.

Received January 15, 2015

ABSTRACT

Friction stir processing of a thermally sprayed WC-CrC-Ni cemented carbide layer was carried out to clarify the optimum conditions for obtaining a hardened layer without any cracks and pores. Although cracks and pores were observed in the cemented carbide layer after friction stir processing at a forging load of 4.9 kN, friction stir processing at a higher forging load of 9.8 kN or 14.7 kN could eliminate these defects. The amount of pores was decreased owing to rearrangement of WC particles by the stirring effect. The cracks were suppressed by densification of the cemented carbide layer and the martensitic transformation of the SKD61 substrate during cooling. When the forging load was 14.7 kN, the hardness of the cemented carbide layer reached to 2200 HV. On the other hand, friction stir processing at 19.6 kN caused large plastic deformation of the SKD61 substrate and cracks occurred in the cemented carbide layer on the advancing side.

KEY WORDS

friction stir processing, thermal spraying, cemented carbide, hardness

1 緒 言

超硬合金は WC 粒子と金属バインダ相から構成され、高硬度と高靱性を兼ね備えるため、切削工具、ダイ、モールド等に広く利用されている¹⁻⁵⁾。しかしながら、超硬合金の主要な構成元素である W, Co, Ni は省資源、コスト削減の観点から、その使用量の低減が望まれている。この問題を解決するための一つの方法として、基材上に溶射処理により超硬合金皮膜を形成することが行われている。しかし、溶射によって形成された超硬合金皮膜中に多数のポアが形成されるため、硬度が低く、基材との密着性も低いことから、その用途は限定的となっている⁶⁾。

溶射超硬合金皮膜の問題点を解決するために、これまでにレーザーを利用した改質処理が検討されている⁷⁻⁹⁾。しかしながら、レーザー処理を施して皮膜内の欠陥を消失させることで、硬度は向上するものの焼結超硬合金よりも低いものにとどまっている¹⁰⁾。

一方で、摩擦攪拌プロセス (FSP) を溶射超硬合金皮膜に適用した場合には、大幅な高硬度化が達成され、焼結超硬合

金に匹敵する硬度が得られている¹¹⁾。FSP によって改質された超硬合金皮膜内の金属バインダ相は、攪拌効果によりナノ組織化するという他には見られない特徴も有する。しかし、FSP 条件によっては皮膜内にクラックが生じる場合があり、クラックを含まない高硬度の皮膜を得るための FSP 条件については不明な点が多い。そこで、本研究では、加重条件を種々変化させて超硬合金皮膜に FSP を行い、クラック発生を抑制するとともに高い硬度を得るための最適な FSP 条件を明らかにすることを目的とした。

2 実験方法

溶射処理には、WC-20mass%CrC-7mass%Ni 造粒粉末 (平均粒径: 40 μm) を用いた。高速フレーム溶射装置 JP5000 (日本ユテック製) を用いて、SKD61 (合金組成: 0.35–0.42 mass% C, 0.8–1.2 mass% Si, 0.25–0.5 mass% Mn, 4.8–5.5 mass% Cr, 1.0–1.5 mass% Mo, 0.8–1.2 mass% V, 残部 Fe) 板材上に溶射処理を施した。キャリアガスにはアルゴンを用い、ガンスピードは 3 mm/min とした。形成された超硬合金皮膜の厚さ

Fig. 1 Schematic illustration of FSP of WC-CrC-Ni cemented carbide layer.

Fig. 2 End position of WC-CrC-Ni cemented carbide layer after FSP at various forging load: (a) 4.9 kN, (b) 9.8 kN, (c) 14.7 kN, and (d) 19.6 kN.

は約 300 μm であった。得られた超硬合金皮膜を FSP により改質した。Fig. 1 に FSP の模式図を示す。FSP には、焼結超硬合金 (WC-Co) 製でプローブの無い円柱状ツール (直径 12 mm) を用いた。ツール回転数は 600 rpm, 移動速度は 50 mm/min, 前進角は 3° とした。加重は 4.9 kN から 19.6 kN と変化させた。得られた超硬合金皮膜および SKD61 基材について断面組織観察および硬さ分布測定を行った。プロセス領域は、アルゴンガス (20 L/min) によりシールドした。

超硬合金皮膜および基材の組織は、光学顕微鏡 (ニコン製, EPIPHOT-TME) と走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子製, JSM-6610LA) を用いた。FSP 後の試料は、ツール進行方向に垂直な断面で切り出し、機械研磨を行った。その後、5 ml の硝酸と 95 ml のエタノールを混合させた 5% ナイタル液で腐食させて観察に供した。気孔の面積率は、光学顕微鏡写真を用いて画像解析により求めた。金属バインダ相の組織観察には、透過型電子顕微鏡 (TEM, 日本電子製, JEM-2100F) を用いた。TEM 観察用の試料作成には、集束イオンビーム加工観察装置 (FIB, 日本電子製, JIB-4500) を用いた。断面の微小硬さは、マイクロビッカース硬度測定装置 (アカシ製, HM-124) を用いて、加重 300 gf の条件で測定した。

3 実験結果および考察

Fig. 2 に FSP を行った後の超硬合金皮膜に形成された FSP 終端部のツール痕を示す。加重を大きくすると、ツール痕は大きくなる傾向を示し、改質幅は大きくなった。また、FSP 終端部のツール痕では、前進側 (AS) の方が後退側 (RS) よりも皮膜に接触している面積が大きくなった。これは、フラットツールを用いて前進角 3° で進行させることで、ツールの後縁側が皮膜と接触し、皮膜からの反作用を受けツール先端が傾くものと推察された。

FSP 後の超硬合金皮膜の表面観察結果を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 Surface of WC-CrC-Ni cemented carbide layer: (a) before FSP, (b) after FSP at 9.8 kN, (c) after FSP at 4.9 kN, (d) after FSP at 9.8 kN, (e) after FSP at 14.7 kN, and (f) after FSP at 19.6 kN.

Fig. 3(a), (b)は低倍率で観察したものであり, (c)~(f)は攪拌部 (SZ) の表面を高倍率で観察したものである。未処理の超合金皮膜 (Fig. 3(a)) では, 溶射による凹凸が観察されたのに対し, FSP 後 (Fig. 3(b)) ではツール痕が観察された。4.9 kN の加重条件 (Fig. 3(c)) では, 攪拌部の表面全域にクラックとポアが観察されたが, 9.8 kN および 14.7 kN の加重条件では, これらの欠陥は認められず, 良好な改質領域が得られた。加重を 19.6 kN とすると, 前進側の攪拌部において, 未処理領域にまで広がるクラックが観察された。

FSP 後の断面マクロ観察結果を Fig. 4 に示す。Fig. 5 に超合金皮膜直下の基材 SKD61 の断面組織観察結果を示す。いずれの加重においても超合金皮膜と基材が混ざり合うことはなかった。これは, 底面がフラットのツールを用いたことで, FSP 時には水平方向に塑性流動が生じたためと考えられる。加重 4.9 kN では, 溶射したままの基材と同様な焼鈍組織であり, FSP による相変態は生じなかった (Fig. 5(a))。それに対し, 加重 9.8 kN, 14.7 kN では, マルテンサイト相が観察された (Fig. 5(b), 5(c))。FSP 時の入熱によってフェライトがオーステナイト化され, 冷却過程でマルテンサイト変態が生じたものと考えられる。加重 19.6 kN では, 塑性流動の痕跡が認められ, FSP 時に超合金皮膜と共に基材 SKD61 も攪拌されたことが窺える (Fig. 5(d))。また, Fig. 4(d) に示すように, 前進側では基材が大きく塑性変形しており, Fig. 3(f) で観察された前進側のクラックは, この塑性変形によって生じたものと考えられた。これに対して, 4.9 kN の加重条件では, 基材の塑性変形は認められなかったが, 超合金皮膜の攪拌部表面にはクラックが多数生じた (Fig. 3(c))。

Fig. 4 Cross section of WC-CrC-Ni cemented carbide layer and SKD61 substrate after FSP at various forging load: (a) 4.9 kN, (b) 9.8 kN, (c) 14.7 kN, and (d) 19.6 kN.

Fig. 5 Cross section of SKD61 under cemented carbide layer after FSP at various forging load: (a) 4.9 kN, (b) 9.8 kN, (c) 14.7 kN, and (d) 19.6 kN.

FSP によって超硬合金皮膜と基材 SKD61 が加熱され、超硬合金皮膜の線膨張係数 ($6.4 \times 10^{-6}/\text{K}$) と基材 SKD61 の線膨張係数 ($12.6 \times 10^{-6}/\text{K}$) の違いにより、FSP 直後の冷却過程で熱応力が発生し、クラックが生じたものと考えられる。一方、加重条件 9.8 kN および 14.7 kN では、Fig. 3 で示したように、FSP 後の攪拌部表面でクラックは観察されなかったが、この理由としては、基材 SKD61 が FSP 直後の冷却過程で、マルテンサイト変態を生じることで体積膨張し、超硬合金皮膜の収縮量との差が小さくなったためと考えられる¹²⁾。

Fig. 6 に FSP 前後の超硬合金皮膜の断面観察結果を示す。超硬合金皮膜は主に WC 粒子、 Cr_3C_2 粒子、Ni バインダから構成される。FSP 前の溶射したままの状態では、ポアが多数観察されたのに対し、FSP 後はポアの数減少している様子が窺える。これは、WC 粒子および Cr_3C_2 粒子が FSP の攪拌効果により再配列したためと考えられる。

FSP 後の超硬合金皮膜の TEM 観察結果を Fig. 7 に示す。Ni からなるバインダ相は粒径約 200 nm の微細な結晶粒となっていることが分かる。FSP による強加工を受けてバインダ相において再結晶粒が生じ、組織が微細化したものと考えられる。Fig. 4 に示した断面マクロ観察では、14.7 kN の加重条件の場合、基材において攪拌部は観察されなかったが、超硬合金皮膜内では塑性流動が生じていたことが窺える。

Fig. 6 Microstructure of WC-CrC-Ni cemented carbide layer: (a) before FSP and (b) after FSP at 14.7 kN.

Fig. 8 に FSP 後の超硬合金皮膜の水平方向硬さ分布を示す。FSP 前の超硬合金皮膜の硬度は 1000 HV–1400 HV 程度であった。加重 4.9 kN の条件では、硬度の上昇はほとんど認められないが、9.8 kN 以上の加重条件で皮膜の硬度は大幅に上昇した。加重条件 14.7 kN では、最高硬度約 2200 HV が得られた。FSP により、ポアが消失したこと、ならびに金属バインダ相が微細化したことが、高硬度化に寄与したのと考えられる。

Fig. 9 に FSP の加重とポアの面積率の関係を示す。Fig. 8 に示した硬さ分布と比較すると、ポアの面積率の減少と高硬度化がほぼ対応する。加重が大きくなるにつれて、ポアの面積率は低下し、FSP によって超硬合金皮膜の緻密化が進行することが分かる。しかし、加重を 19.6 kN にまで上昇させると、ポアの面積率の減少幅が小さくなった。この条件では、Fig. 4(d) に見られたように、基材は攪拌されるとともに大きく塑性変形していることから、FSP 時に基材が軟化し、超硬

Fig. 7 Microstructure of WC-CrC-Ni cemented carbide layer after FSP at 14.7 kN.

Fig. 8 Hardness horizontal profile of WC-CrC-Ni cemented carbide layer after FSP at various forging load.

Fig. 9 Area fraction of pore in WC-CrC-Ni cemented carbide layer.

合金皮膜の緻密化が進行しにくくなったものと考えられる。また、後退側よりも前進側の方が緻密化は進行し易いことが分かる。これは、Fig. 2 に示したツール痕から分かるように、FSP時には、後退側よりも前進側により大きな加重がかかっていたためと推察される。加重条件を最適化することで、超硬合金皮膜内のポアの数が減少し、このことも皮膜内におけるクラック発生の抑制に寄与したものと考えられる。

Fig. 10 に超硬合金皮膜と基材の界面における線分析結果を示す。溶射まま材に比べて、FSP後では、Fe原子が超硬合金皮膜側へ広がっており、皮膜と基材との密着性はFSPにより改善されていることが窺える。14.9 kNの条件では、基材側での攪拌はほとんど生じていなかったが、皮膜側が塑性流動することで、両者の密着性が向上するとともにFSP時の入熱によって、Fe原子が皮膜側に拡散したものと推察される。

4 結 言

溶射処理により形成したWC-CrC-Ni超硬合金皮膜にFSPを施し、その最適条件について検討した。得られた結果を以下にまとめる。

- (1) 加重14.7 kNでFSPを施したときに超硬合金皮膜内のポアの数是最も減少するとともに、皮膜の硬度は最高で2200 HVに達した。
- (2) 加重19.6 kNの条件では、基材SKD61がFSP時に大きく塑性変形することで、超硬合金皮膜の前進側にクラックが生じた。
- (3) 加重4.9 kNの条件では、超硬合金皮膜の表面全面にクラックが生じたが、加重を9.8 kNまたは14.7 kNとすることで、クラックの発生は抑制された。FSPにより超硬合金皮膜内の緻密化が進行するとともに、基材SKD61にマルテンサイト変態が生じることで、FSP直後の冷却過程において基材と超硬合金皮膜の収縮量の差が小さくなったためと考えられる。
- (4) 基材SKD61に塑性流動が生じないFSP条件であっても、超硬合金皮膜と基材の界面ではFe原子の拡散が認められ、両者の密着性が改善されたと考えられる。

Fig. 10 Line profile of elemental analysis at interface between WC-CrC-Ni and SKD61: (a) before FSP and (b) after FSP at 14.7 kN.

謝 辞

本研究は、独立行政法人日本科学技術振興機構の産学共創基礎基盤研究「革新的構造用金属材料創製を目指したヘテロ構造制御に基づく新指導原理の構築」の支援を受けて行われた。透過型電子顕微鏡観察は、大阪大学接合科学研究所の上路林太郎准教授にご協力いただいた。ここに謝意を表する。

文 献

- 1) S. Mi, T. H. Courtney: "Synthesis of WC and WC-Co Cermets by Mechanical Alloying and Subsequent Hot Isostatic Pressing", *Scr. Mater.*, **38** (1998) 171-176.
- 2) G. S. Upadhyaya: "Materials Science of Cemented Carbides—an overview", *Mater. Des.*, **22** (2001) 483-489.
- 3) H. O. Andren: "Microstructures of Cemented Carbides", *Mater. Des.*, **22** (2001) 491-498.
- 4) Y. Morisada, Y. Miyamoto: "SiC-coated Carbon Nanotubes and their Application as Reinforcements for Cemented Carbides", *Mater. Sci. Eng. A*, **381** (2004) 57-61.
- 5) H. Moriguchi, K. Tsuduki, A. Ikegaya, Y. Miyamoto, Y. Morisada: "Sintering Behavior and Properties of Diamond/Cemented Carbide", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **25** (2007) 237-243.
- 6) T. Y. Cho, J. H. Yoon, K. S. Kim, K. O. Song, Y. K. Joo, W. Fang, S. H. Zhang: "A Study on HVOF Coatings of Micron and Nano WC-Co Powders", *Surf. Coat. Tech.*, **202** (2008) 5556-5559.
- 7) E. Cappelli, S. Orland, F. Pinzari, A. Napoli, S. Kaciulis: "WC-Co Cutting Tool Surface Modifications Induced by Pulsed Laser Treatment", *Appl. Surf. Sci.*, **138-139** (1999) 376-382.
- 8) D. Triantafyllidis, L. Li, F. H. Stott: "Crack-free Densification of Ceramics by Laser Surface Treatment", *Surf. Coat. Tech.*, **201** (2006) 3163-3173.
- 9) J. Mateos, J. M. Cuetos, E. Fernandez, R. Vijande: "Tribological Behaviour of Plasma-sprayed WC Coatings with and without Laser Remelting", *Wear*, **239** (2000) 274-281.
- 10) S. H. Zhang, T. Y. Cho, J. H. Yoon, M. X. Li, P. W. Shum, S. C. Kwon: "Investigation on Microstructure, Surface Properties and Anti-wear Performance of HVOF Sprayed WC-CrC-Ni Coatings Modified by Laser Heat Treatment", *Mater. Sci. Eng. B*, **162** (2009) 127-134.
- 11) Y. Morisada, H. Fujii, T. Mizuno, G. Abe, T. Nagaoka, M. Fukusumi: "Modification of Thermally Sprayed Cemented Carbide Layer by Friction Stir Processing", *Surf. Coat. Tech.*, **204** (2010) 2459-2464.
- 12) Y. Nakajima, H. Esaki, M. Tobioka, M. Tokizane: "Diffusion Bonding between Hard Metal and Tool Steel", *J. Japan Inst. Metals*, **51** (1987) 228-233.