ナノ組織 WC-Co MA 粉末の HVOF 溶射および皮膜特性評価*

福本 昌宏**, 鄭 滢教***, 尾関 啓治****, 山田 好伸****

HVOF Spraying of Mechanically Alloyed WC-Co Powder and Evaluation of its Coating Property*

By FUKUMOTO Masahiro**, Young-gyo. Jung***, OZEKI Kenji**** and YAMADA Takanobu****

Mechanical alloying (MA) method was introduced to produce a nano-grain WC powder as a source material and HVOF spraying of mechanical alloyed WC-Co powder was tried to fabricate a coating with nano-structure. Mechanical properties of the coatings obtained were evaluated and compared with the coating made from the commercially available conventional powder. The grain size of WC powder had a decreasing tendency up to nano meter order with increase of the alloying period. It was found that the grain size reached finally about 5nm after 100h MA treatment estimated by Scherrer's equation. TEM observation result for the alloyed powder substantiated the estimation result of Scherrer's equation.

HVOF coating of the mechanically alloyed powder had a dense and lamellar structure, and the fine carbide particles distributed homogeneously in the coating. The grain size of the coating was estimated about 9nm and it was found that the grain size is not affected so much by the spraying. Hardness test was performed both on the surface and the cross section of the coating. The coatings made from the powders for 25h, 50h and 100h MA showed higher value in the cross section micro hardness by 20.2%, 9.2% and - 18.2% compared to that made from the conventional powder. On the other hand, the hardness for the coating surface revealed lower value in the coating made from MA powder. The improvement of toughness value by 21.5% was performed in the coating made from 100h MA powder compared to that made from the conventional powder. From the observation of the crack pass in the coating, it was found that the higher toughness value of the coating made from MA powder was attributed to the more complex crack pass in this coating.

Key Words: WC-Co, mechanical alloying, HVOF spraying, nano structured coating, toughness

1. は じ め に

ナノテクノロジーは21世紀をリードするキーテクノロジーと言われ、幅広い技術分野でブレークスルーをもたらすとの強い期待が寄せられている¹⁾。材料科学分野においてもカーボンナノチューブをはじめ、高機能性を有するいわゆるナノマテリアルの開発が盛んである。また、ナノ組織材料は熱的に不安定であることから、同材料の特性維持を可能とする加工法そのものの開発・研究も盛んである²⁻⁴⁾。

このようなナノマテリアル研究の興隆を受け、皮膜作製による表面改質技術においても、ナノ組織皮膜創製に対する関心が高まっており、皮膜のナノ組織化に伴う各種機械的特性の向上が期待されている。各種成膜プロセスの中で、粒子の高速性に起因する良好な密着性および加熱の影響を最小限に抑制可能な高速フレイム溶射 (High Velocity Oxy-Fuel) 法⁵⁾ が微細組織皮膜作製に対し効果的であると考えられる。

本研究では、粉末粒径を微細にすることで結晶粒径の微細化が可能なメカニカルアロイ (MA) 法⁶⁾ に着目し、WC-Co ナノ組織粉末の作製を行った。同法により作製された粉末の HVOF 溶射による成膜を行い、WC-Co ナノ組織皮膜創製の可能性を調査した。また、通常結晶粉末で作製した皮膜との比較により、皮膜のナノ組織化により発現される機械的特性の向上について検討した。

2. 供試材料および実験方法

MA 処理の出発原料には、微細な粒径を有する WC (純度: 99.9%, 粒径: $< 0.2 \mu\text{m}$) および Co (純度: 99.9%, 粒径: $< 5 \mu\text{m}$) 粉末を用いた。これら粉末の微細化を図るため、ステンレス製ミル容器と炭素鋼球を用いる回転式ボールミルによる MA 処理を行った。Table 1 に MA 条件を示す。MA 粉末は微細化に伴い比表面積が増大し、溶射中加熱の影響に伴う結晶粒の粗大化が懸念されるために、比表面積を減少させ加熱の影響を低減することを意図し粉末の造粒処理を施した。このため、MA 粉末、メチルセルロース、水を 100:10:1 の重量割合で混練後、乾燥させた。得られた粉末を分級し、 $53 \mu\text{m} \sim 75 \mu\text{m}$ の粒度範囲を有する造粒粉末を溶射に供した。

皮膜作製には MA 粉末および比較として通常粒径を有する市販溶射粉末の2種類を用いた。基材には $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 5\text{mm}$ の炭素鋼平板を使用し、プラスト処理による粗面化処理を施した後、溶射に供した。溶射には HVOF 溶射装置

* 原稿受付 平成 15 年 1 月 10 日

** 正 員 豊橋技術科学大学 Member, Toyohashi University of Technology

*** 学 生 員 豊橋技術科学大学(院) Student Member, Toyohashi University of Technology, Graduate Student

**** 豊橋技術科学大学(院) Toyohashi University of Technology, Graduate Student

Table 1 Mechanical alloying conditions

Starting powder materials	WC (>99.9%, <0.2 μ m) Co (>99.9%, <5 μ m)
Milling receptacle	Stainless steel(SUS304) ϕ 128mm, Inside volume: 1.7L
Milling media	Carbon steel ball ϕ 9.6mm, 1000pieces(3.6kg)
Media fill up ratio	0.3
Ball : Powder	20:1(weight ratio)
Revolution speed	95 $\pm$ 1rpm
Atmosphere	Ar+Methanol(5.4g)
Milling period	25, 50, 100h

Table 2 HVOF spraying conditions

Gas pressure (MPa)	Oxygen	1.17
	Nitrogen	0.15
Gas consumption flow rate (dm ³ /s)	Oxygen	7.76
	Nitrogen	0.27
Kerosene consumption flow rate(L/h)		14
Spray distance (mm)		150
Powder feed rate (g/min)		2

(TAF A 製 ST-4000) を用いた。Table 2 に溶射条件を示す。ここにガス圧は供給圧力であり、窒素ガスは粉末供給に用いている。

作製された MA 粉末および溶射皮膜に対し、SEM および XRD による形状観察および結晶構造の変化、相の同定を行い、また Scherrer の式⁷⁾ による結晶粒径評価を行った。また、作製皮膜の機械的特性評価として、鏡面仕上げした皮膜断面および表面に対する硬さ試験および表面への圧痕形成による靱性値を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 MA法による微細組織粉末作製

粉末粒径の微細化に伴う組織の微細化を図るため、回転式ボールミルによる粉末の微細化処理を試みた。MA 処理に伴う X 線回折ピークの変化を Fig. 1 に示す。MA 時間の増加に伴い回折ピーク強度の低下と主要ピークボトムのプロード化が確認される。バインダーとして添加した Co は

Fig.1 XRD patterns for (a) WC starting powder, (b) Co starting powder, (c) 25h MA powder, (d) 50h MA powder, (e) 100h MA powder.

25hMA の時点でアモルファスに近いピークを示した。これは MA 処理による衝撃エネルギーが効果的に加わったため、粉末が微細化されると共に結晶構造がダメージを受け、格子欠陥が増加したことに起因するものと考えられる。また、使用粉末以外の回折ピークが確認されないことから、本 MA 処理におけるコンタミ混入の顕著な影響はないものと思われる。

3.2 微細組織粉末のHVOF溶射

MA 処理により粉末は微細結晶特有のピーク強度を示すこと、またその傾向は MA 時間の増加に伴い顕著に現われることが分かった。そこで、MA 粉末およびこれとの比較のために市販粉末を用いて HVOF 溶射による成膜を行った。これら粉末により作製した皮膜の断面 SEM 観察結果を Fig. 2 に示す。同図に示される市販粉末により作製した皮膜は、組織中に粒状 WC 粒子が認められる。一方、MA 粉末により作製した皮膜はいずれの MA 時間においても緻密な組織を有しており、膜質もラメラ組織を呈した。これは、MA 処理による微細化に伴い WC 粒子と Co 粒子が均質分散しているため、基材上で粒子が容易に偏平することによるものと考えられる。

作製した皮膜の X 線回折結果を Fig. 3 に示す。これより、皮膜においても微細組織粉末の低ピーク強度およびピークボトムのプロード化の傾向が維持されていることが分かる。ただし MA 粉末を使用した皮膜には、脱炭相、40°～50°付近に存在するアモルファス相、および W-C 系複合炭化物の生成によるブロードなピーク強度が確認された。これは、通

Fig.2 Cross section microstructure of coatings made from (a) conventional powder, (b) 25h MA powder, (c) 50h MA powder, (d) 100h MA powder.

Fig.3 XRD patterns for coatings made from (a) conventional powder, (b) 25h MA powder, (c) 50h MA powder, (d) 100h MA powder.

常粒径粉末に比べ MA 粉末が熱影響を受けやすいためと考えられる。

3.3 微細組織粉末および皮膜の結晶粒径の算出

X 線回折結果により MA 粉末および同粉末により作製した皮膜の結晶構造の微細性を評価したが、より定量的な評

Fig.4 Dependence of grain size both in powder and coating on MA period.

Fig.5 TEM observation result for WC-Co powder for 100h MA.

価を行うため、以下に示す Scherrer の式により結晶粒径を算出した。

$$B = 0.9 \lambda / t \cos \theta \quad \cdots \cdots (1)$$

ここで B はピーク半価幅, λ は X 線源の波長, t は結晶粒径 ($\text{\AA}$), θ は回折角 (rad) である。MA 粉末および作製皮膜について、 $2\theta = 35$ 度付近のピークについての半価幅により求めた結果をまとめて Fig.4 に示す。これより、WC-Co 粉末においては MA 時間の増加に伴い結晶粒径が微細化され、100h の MA 処理で約 5nm に達することが認められる。また、溶射後の皮膜についても MA 時間の長いほど粉末での粒径の値が維持されており、100hMA 処理粉末からの皮膜で約 9nm を示すなど、微細結晶を維持した皮膜の作製が可能であることが示された。なお図中、MA powder と coating の粒径比が MA 時間に依りて異なる傾向が認められるが、現時点では取得データ数が必ずしも十分ではなく、その傾向性の有する意味の解明は今後の課題である。

また、Scherrer の式による推定値の妥当性を検証するた

め、TEM による粉末結晶粒径の実観察を行った。100hMA 処理した粉末の TEM 観察像を Fig.5 に示す。算出結果が約 5nm であるのに対し、観察される粉末の結晶粒径は約 15nm と両者の値に極端な違いがないことから、Scherrer の式は適度な推定値を与えるものと考えられる。

3.4 WC-Co 微細組織皮膜の機械的特性評価

3.4.1 マイクロビッカース硬さ試験

市販粉末および MA 粉末を用いて作製した皮膜断面と皮膜表面に対し、機械的特性評価としての硬さ試験を行い、組織微細化による機械的特性改善の可能性を評価した。ここでの硬さは 10 点の平均値により求めた。膜厚の中心位置について測定した硬さ試験結果を Fig.6 にまとめて示す。なお図中 MA0h は市販粉末での値を意味する。同図○の皮膜断面での硬さでは、25h および 50hMA 粉末を使用した皮膜において、それぞれ 20.2%、9.2% の硬さの増加が確認された。一方、100hMA 粉末の皮膜では 18.2% の硬さの低下が認められた。結晶粒径を考慮に入れこの結果を考えると、まず 25h および 50h における硬さの増大は、MA 処理による結晶構造の微細化によるものと考えられる。一方、100hMA における硬さの低下が何に起因するのかは現時点では不明であり、溶射時の脱炭の影響などが考えられるが、その詳細は今後の課題である。

一方、同図●の皮膜表面硬さ試験の結果においては、MA 粉末により作製した皮膜はいずれも市販粉末による皮膜に比べ硬さの低下が見られた。これは、脱炭相および圧痕中に存在する WC 粒子の存在量が大きく関与するものと推測されるが、その詳細は現時点では不明である。この結果より、MA 粉末を用いた皮膜には、組織異方性の傾向が強いことが示唆される。

Fig.6 Dependence of micro hardness of WC-Co coatings on MA period.

3.4.2 Indentation法による靱性評価

一般に硬さと靱性は相反する評価傾向を示すとされている。ただし、ナノ結晶粒径を有する皮膜では、硬さの向上と同時に Co 相の均質分散による靱性の向上が期待される。そこで、皮膜表面に対しマイクロビッカース硬さ試験により圧痕を形成し、圧痕頂点付近に生じるクラックの長さから靱性を評価する Indentation 法による靱性評価を行った。同法による評価式は数多く知られているが、ここでは以下に示す Lawn and Fuller⁸⁾ の式を用いた。

$$K_c = 0.0515P/c^{3/2} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 K_c は破壊靱性値 ($\text{MPam}^{1/2}$)、 P は押し込み荷重 (N)、 c は圧痕中心からのクラック長さ (m) である。 $P = 98\text{N}$ を用いた。なおここでは、皮膜厚さおよび基材の影響を排除するために、約 $500\mu\text{m}$ の一定厚さを有する皮膜における評価とした。得られた靱性値を Fig. 7 に示す。25hMA 粉末を用いて作製した皮膜は市販溶射粉末を用いて作製した皮膜と比べ靱性の低下が認められるが、50h、100hMA 粉末の皮膜には靱性の向上が認められる。特に、100hMA 粉末を使用した皮膜については約 22% もの靱性の向上が認められた。MA 時間を十分に増加させることで WC-Co 溶射粉

Fig.7 Dependence of toughness of WC-Co coating on MA period.

Fig.8 Relation between toughness and micro hardness of WC-Co coatings.

Fig.9 Observation results for crack propagation on WC-Co coatings made from (a) conventional powder, (b) MA powder.

末中においてWC粒子、Co粒子がともに微細化され、均質に分散したことが高靱性の原因と考えられる。しかし、25hMA粉に靱性の低下が見られることから、微細化とWC、Co粒子の均質分散機構のみが靱性に影響しているとは言えない。

そこで、皮膜表面での硬さ試験の結果との関連づけを行い、皮膜形成組織が靱性に与える影響について考察した。Fig. 8に各出発粉末における靱性と硬さの関係を示す。これより、MA時間の増加に伴い硬さおよび靱性の値が向上していることが確認される。十分な時間MA処理を行った100hMA粉においては、硬さが市販の溶射粉末を用いた皮膜と比較し約10%低下するが、靱性の値は約22%向上する。MA時間の増加による硬さおよび靱性の変化には、WCおよびCo粒子の均質微細化およびそれに伴う分散性の均質化、脱炭相の量など各種因子が複雑に影響し合うものと考えられ、その解明には更なる究明が必要である。最後に、市販粉末およびMA粉末により作製した皮膜に生じたき裂進展挙動の観察結果をFig.9に示す。これより、同図(a)の市販粉末による皮膜上のき裂は開溝が広く直線的であるのに対し、(b)の100hMA粉末による皮膜上のき裂は開溝が狭く非直線的であり、この組織選択性により靱性が向上したものと考えられる。

4. ま と め

WC、Co粉末をMA処理することによりナノレベルでの微細結晶を有する粉末を作製し、同粉末をHVOF溶射することで得られる、微細結晶組織皮膜の機械的特性を評価した結果、以下の知見を得た。

- 1) MAを施したWC、Co混合粉末の結晶構造は粉末粒子の微細化に伴いナノレベルに達することが分かった。また、同粉末をHVOF溶射して得られる皮膜は微細組織を保持していることから、ナノ組織WC-Co皮膜作製に対するHVOF溶射法適用の有効性が示された。
- 2) 作製したWC-Co溶射皮膜の硬さ試験を行った結果、MA時間の変化に伴い作製した皮膜の機械的特性の変化が認められたことから、MA溶射粉末の素特性が溶射皮膜の特性に反映されることが認められた。このことからMA粉末組織の制御によりWC-Coナノ溶射皮膜の特性向上の可能性が示唆された。
- 3) 100hMA粉末により作製した皮膜には、市販粉末を用いて作製した皮膜に比べ、若干の硬さの低下が認められるものの顕著な靱性の向上が認められた。微細組織を有する皮膜では開溝が狭く非直線的なき裂進展が認められたことから、き裂の組織選択性により靱性が向上したものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) Y. Horio; Surface Science, 21-8 (2000) 473-480 (in Japanese)
- 2) H. G. Jiang, M. L. Lau and E. Jlavernia; Nano Structured Materials, 10-2 (1998) 169-178
- 3) B. H. Kear, R. K. Sadangi, M. Jain, R. Yao, Z. Kalman, G. Skandan and W. E. Mayo; Journal of Thermal Spray Technology, 9-3 (2000) 399-406
- 4) J. He, M. Ice, S. Dallek and E. J. Lavernia; Metallurgical and Materials Transaction A, 31A (2000) 541-553
- 5) Y. Shimizu and K. Sakaki; J. of Japan Thermal Spray Society, 35-1 (1998) 4-12 (in Japanese)
- 6) T. Aizawa; Materia Japan, 36-9 (1997) 930-932 (in Japanese)
- 7) B. D. Cullity; Elements of X-ray Diffraction (1978) Addison-Wesley Publishing company, Inc., 99-106
- 8) H. R. Lawn and E. R. Fuller; Journal of Materials Science, 10 (1975) 2014-2024