Co 基合金肉盛層の微細組織に及ぼす摩擦攪拌プロセスの影響*

北村 優介**, 森貞 好昭***, 藤井 英俊***, 水野 雅****, 阿部 源隆****

Effect of friction stir processing on microstructure of laser clad cobalt based alloy*

by KITAMURA Yusuke**, MORISADA Yoshiaki***, FUJII Hidetoshi***, MIZUNO Tadashi**** and ABE Genryuu****

The microstructural refinement of cobalt based alloy (Stellite NO. 6) by laser cladding and friction stir processing (FSP) was studied. A nanometer-sized microstructure consisting of fine carbide (particle size: 100~200 nm) and a grain (grain size: 150~250 nm) was successfully fabricated by the FSP on the laser clad cobalt based alloy. The nanostructured cobalt based alloy (Stellite NO. 6) had an extremely high hardness of about 750 HV.

Key Words: Friction stir processing, Laser cladding, Cobalt based alloy, Microstructure refinement, Mechanical properties

1. 緒 言

一般にステライト系合金と総称されている Co 基合金は、耐熱性、耐摩耗性および耐酸化性に優れていることから、カッター類の切断工具や金属加工、更には高温下で使用されるエンジンバルブの被覆等、幅広い分野で活用されている。しかしながら現状では、高強度化のために大量の合金元素が添加されており、既存の焼結法や肉盛溶接法では、入熱過剰が原因で晶出及び析出する炭化物が粗大化してしまう。そのため、鋭利な刃先や滑らかな部材表面の形成が困難であることに加え、工具の刃先やエッジ部に粗大な炭化物が存在した場合、加工中に脱落すると極めて深刻な欠陥となる。

近年、金属材料の機械的特性を向上させる組織の微細化技術に多くの関心が集まっている。各種金属材料の母材結晶粒を微細化するため、塑性変形を応用した種々のプロセスが開発されているが、代表的な強ひずみ加工法 (severe plastic deformation: SPD)^{1, 2)}である強せん断ひずみ加工法 (Equal-Channel Angular Pressing: ECAP)^{3, 4)}や、繰り返し重ね接合圧延法 (Accumulative Roll Bonding: ARB)^{5, 6)}では、高い変形抵抗を有する金属材料への適応が非常に困難である。これに対し、摩擦攪拌接合 (friction stir welding: FSW) の応用技術である摩擦攪拌プロセス (friction stir processing: FSP) は容易に様々な金属材料への適応が可能であり、被改質材に

おける任意の領域に強ひずみを導入することができる⁷⁻¹⁴⁾。

これまで我々は、摩擦攪拌プロセスと炭化物の微細化に効果的であるレーザ処理またはレーザクラディングの組合せにより、工具鋼の表面にナノ組織被膜を創製する技術を提案している^{15, 16)}。当該技術では、レーザ照射を用いて形成させた工具鋼の急冷凝固組織に摩擦攪拌プロセスを施すことで、炭化物と母材結晶粒のナノサイズ化を達成している。また、粉末焼結体でのビッカース硬度が約 750 HV である冷間工具鋼に対し、摩擦攪拌プロセス後のビッカース硬度が約 900 HV 前後にまで上昇するという結果を得ている。そこで、Co 基合金においても組織の微細化と炭化物の均一分散が可能となれば、当該材料を用いた工具の性能や、鋭利な刃先形成等の加工性が大幅に向上できると思われる。本研究では、レーザクラディングを用いて形成した Co 基合金肉盛層に対して摩擦攪拌プロセスを施し、摩擦攪拌プロセス前の炭化物サイズがプロセス後の組織と硬度に及ぼす影響について詳細に検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

基板には SKD61 板 (17 mm×175 mm×230 mm) を用い、当該基板の表面にレーザクラディング被膜を形成させた。肉盛材料は Co 基合金粉末 (山陽特殊製鋼製 ステライト NO. 6) を使用した。肉盛材料の化学組成を Table 1 に示す。合金元素として、多量の Cr と約 4.5 mass% の W が添加されており、冷間から熱間に至るまで幅広い温度領域における優れた耐摩耗性と耐食性を有している。本研究では工具や刃物として産業界で汎用されているステライトの NO. 6 (480 HV) を用いた。

*受付日 平成26年8月29日 受理日 平成26年11月16日 平成23年度秋季全国大会で発表

**正 員 株式会社 AMC Member, AMC Corporation
***正 員 大阪大学接合科学研究所 Member, Osaka University
Joining and Welding Research Institute
**** 株式会社 AMC AMC Corporation

2.2 実験条件

レーザクラディングは、同軸クラディングトーチ (laserline, Type Coax8), 半導体レーザ (laserline, 定格出力: 1 kW, 発振波長: 810~980 nm), 装置の位置制御用ロボット (安川電機製, DX100), および粉末供給装置で構成されるレーザクラディング装置を使用した。クラディング条件はレーザ出力: 600 W, トーチ移動速度: 1000 mm/min, フォーカス距離: 12 mm (ジャストフォーカス), レーザ径: 0.9 mm, ラップ数: 20回とし, シールドガスとして 8 l/min の流量でアルゴンガスをフローし, 基板表面に 2 mm×20 mm×80 mm サイズのクラディング被膜を形成させた。比較材として, 同じ基材の上に TIG 溶接にて電流: 100 A, 電圧: 10 V, トーチ移動速度: 72 mm/min, 溶加棒直径 4.2 mm の条件を用いてステライト NO. 6 肉盛被膜を形成させた。

次にレーザクラディング被膜, および TIG 肉盛被膜に対して摩擦攪拌プロセスを行った。摩擦攪拌プロセス条件はツール荷重: 3.5 ton, ツール前進角: 3°, ツール回転速度: 400 rpm, ツール移動速度: 400 mm/min とし, 摩擦攪拌プロセス中は 20 l/min の流量でアルゴンガスをフローさせた。また, 使用したツールの材質は超硬合金であり, ショルダ径: 12 mm, プロブ径: 4 mm, プロブ長: 0.5 mm とした。なお, 摩擦攪拌プロセス後に光学顕微鏡を用いてツール表面を観察したが, 欠けやクラックは見受けられなかった。Fig. 1 にレーザクラディングおよび摩擦攪拌プロセスの模式図を示す。

2.3 評価方法

摩擦攪拌プロセス前後における, TIG 肉盛被膜およびレーザクラディング被膜の各試料を, 摩擦攪拌プロセス方向に対して垂直な断面で切断・熱間樹脂埋めし, #400~

#2000 のエメリー紙およびバフを用いて研磨を行った。当該各試料に関し, 光学顕微鏡 (オリンパス株式会社製 BX51RF) および走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社製 JSM-7001FA) を用いて断面の微細組織を観察し, 炭化物サイズと母材結晶粒径を透過型電子顕微鏡 (日本電子株式会社製 JEM-4000EX) を用いて評価した。

更に, 断面の元素分布および結晶構造を, EDX および XRD によりそれぞれ評価し, 硬さはマイクロビッカース硬さ試験機 (株式会社フューチャテック製 FM-ARS10K) を用いて荷重: 300 g, 圧子保持時間: 15 秒にて測定を行った。

3. 結果および考察

3.1 レーザクラディングにより形成したステライト NO. 6 被膜の微細組織

Fig. 2 に TIG 溶接およびレーザクラディングにて形成したステライト被膜の断面 SEM 像を示す。白灰色の領域は母材結晶粒を示しており, 黒灰色の領域は炭化物を示している。両被膜は同様に, 母材を含んだ大量の炭化物が層状組織となって母材結晶粒界に偏析し, デンドライト組織を形成しているが, TIG 肉盛被膜と比較するとレーザクラディング被膜の組織は非常に微細であり, 明瞭な差異が確認できる。炭化物で囲まれた領域を 1 つの母材結晶粒とみなすと, TIG 肉盛被膜の母材結晶粒径は約 8~25 μm であるのに対し, レーザクラディング被膜の母材結晶粒径は約 2~4 μm であった。両肉盛被膜の炭化物を拡大撮影した SEM 像を Fig. 3 に示す。TIG 肉盛被膜の炭化物サイズは約 7~15 μm であるのに対し, レーザクラディング被膜では約 200~300 nm の微細な炭化物が生成していた。レーザク

Table 1 Chemical composition of the as-received PS6 powder.

(mass %)							
C	Si	Mn	Ni	Cr	W	Co	Fe
1.318	1.10	0.48	1.01	31.50	4.41	Bal.	0.58

Fig. 1 Schematic of the Laser cladding and the FSP.

Fig. 2 Microstructure of the TIG (a) and the Laser clad (b) layers.

Fig. 3 SEM images of the carbide particles of the TIG (a) and the Laser clad (b) layers.

ラッディングにおいては基材表面近傍にレーザをフォーカスして照射したことで、局所的な急速溶融と急凝固が達成され、母材結晶粒と炭化物に粗大化する時間を与えなかったことが原因で微細な炭化物が生成したと考えられる。Fig. 4にEDXによる両被膜のCoとCrの元素マッピングを示す。Crが分布する領域は炭化物、Coが分布する領域は母材結晶粒を示しており、SEMでの組織観察と良い一致が認められた^{17, 18)}。

3.2 摩擦攪拌プロセスによる微細組織の変化

Fig. 5に摩擦攪拌プロセス後におけるTIG肉盛被膜とレーザクラッディング被膜の断面SEM像を示す。両被膜共に摩擦攪拌プロセスの強力な攪拌効果と塑性流動により炭化物が破碎されて母材結晶粒内に分散しており、デンドライ

ト組織は観察されず、摩擦攪拌プロセス後の両被膜における炭化物量にも大きな差異は見受けられなかった。しかし、摩擦攪拌プロセスを経ても両被膜における炭化物のサイズには明瞭な差異が認められる。摩擦攪拌プロセス後におけるTIG肉盛被膜の炭化物サイズは約 $3\sim4\mu\text{m}$ であるのに対し、レーザクラッディング被膜では約 $100\sim200\text{nm}$ となり、レーザクラッディング被膜と比較すると、TIG肉盛被膜の炭化物は粗大な状態で分散していることがわかる。Fig. 6に摩擦攪拌プロセス後における両被膜のTEM像を示す。両被膜の母材結晶粒は、摩擦攪拌プロセスで導入した強ひずみによる再結晶化、及び破碎された炭化物が再結晶化した母材結晶粒の静的な粒成長をピン止めすることにより、効果的に微細化が達成されている。ここで、TIG肉盛被膜の母材結晶粒径は約 $500\sim700\text{nm}$ 、レーザクラッディング被膜では約 $150\sim250\text{nm}$ となり、摩擦攪拌プロセス後における両被膜の母材結晶粒径にも差異が認められる。これは、摩擦攪拌プロセス前における組織の違いが原因であり、摩擦攪拌プロセス前における炭化物の微細化が母材結晶粒の微細化に効果的であることを示している。Fig. 7に両被膜のXRD

Fig. 4 Element mappings of Co and Cr of the TIG (a) and the Laser clad (b) layers.

Fig. 5 SEM images of the TIG (a) and the Laser clad (b) layers after the FSP.

Fig. 6 TEM images of the TIG (a) and the Laser clad (b) layers after the FSP.

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of the TIG (a) and the Laser clad (b) layers after the FSP.

	TIG welded layer		Laser clad layer	
	Before the FSP	After the FSP	Before the FSP	After the FSP
Carbide particle size	 7~10 μm	 3~4 μm	 200~300 nm	 100~200 nm
Grain size	 8~10 μm	 500~700 nm	 2~4 μm	 150~250 nm

Fig. 8 Carbide particle size and Grain size of the TIG and the Laser clad layers before and after the FSP.

パターンを示す。両被膜共に母材の Co および炭化物の Cr_7C_3 と Cr_{23}C_6 に起因するピークが確認でき^{19, 20)}、両被膜を構成する相に差異は見受けられなかった。この結果により、両被膜には形成プロセスに起因する組成の違いはなく、母材に分散する炭化物のサイズ、及び炭化物間の距離が組織微細化に大きく影響することを示している。

Fig. 8 にて摩擦攪拌プロセス前後における両被膜の組織を改めて比較する。摩擦攪拌プロセスによって、両肉盛被膜共に炭化物は約 1/2 以下、母材結晶粒は約 1/10 以下となった。摩擦攪拌プロセスでは炭化物等の硬質粒子を大幅に微細化することはできないが、強ひずみの導入による再結晶化と、分散した炭化物による、再結晶化した母材結晶粒の静的な粒成長に対するピン止め効果により、母材結晶粒の微細化に非常に効果的である^{21, 22)}。

3.3 ビッカース硬度評価

Fig. 9 に摩擦攪拌プロセスを施した表面から深さ方向に測定したビッカース硬度、Fig. 10 に摩擦攪拌プロセスを施した表面に対して水平方向に測定したビッカース硬度をそれぞれ示す。摩擦攪拌プロセスによって硬度が上昇した領域は、深さ方向は約 1.5 mm、水平方向はプロセスの中心位置から両側に約 4 mm の範囲であった。同じステライト NO.6 の焼結体が約 480 Hv であるのに対し、両被膜は共に摩擦攪拌プロセスによって大きな硬度上昇が得られ、摩擦攪拌プロセス後の TIG 肉盛被膜では約 650 Hv、更にレーザクラディング被膜では約 750 Hv と高い硬度が確認できた。当該硬度上昇は母材結晶粒の微細化と、炭化物の分散の効果によって得られたものであると考えられ、深さ方向においては両被膜

共にツールの接触面に近い程、当該効果が顕著であった。

硬度の低い母材結晶粒内に少数の粗大な炭化物が距離を持って存在するより、多量の微細な炭化物が近距離で存在した方が高硬度化に有利であり、母材結晶粒のサイズと炭化物間の距離の違いが、両被膜における硬度に差異を与えたと考えられる。また、水平方向の硬度分布において、微細な炭化物がより均一に分散したレーザクラディング被膜に比べ、粗大な炭化物が一部不均一に分散した TIG 肉盛被膜には硬度に偏りが見受けられた。炭化物は摩擦攪拌プロセス前に微細化することで母材結晶粒内へより細かく均一分散し、更に炭化物間の距離が近くなると考えられる。

4. 結 論

本研究では、レーザクラディングを用いて形成した Co 基合金（ステライト NO.6）肉盛層に対して摩擦攪拌プロセスを施し、組織と硬度に及ぼす影響について検討した。得られた結果を以下に示す。

- 1) Co 基合金肉盛層に摩擦攪拌プロセスを施すことで、炭化物は約 1/2 以下、母材結晶粒は 1/10 以下へ微細化が達成された。
- 2) Co 基合金肉盛層に対する摩擦攪拌プロセスは、再結晶化と炭化物によるピン止め効果により、母材結晶粒の微細化に非常に効果的である。
- 3) Co 基合金肉盛層に摩擦攪拌プロセスを施すことで、通常の焼結体の硬度 480 HV よりも高硬度となり、TIG 肉盛層では約 650 Hv、レーザクラディング層では約 750 Hv の値が得られた。
- 4) Co 基合金肉盛層の組織微細化と高硬度化には、急冷凝

Fig. 9 Microhardness depth profiles on the cross section of the TIG and the Laser clad layers after the FSP.

Fig. 10 Microhardness horizontal profiles on the cross section of the TIG and the Laser clad layers after the FSP.

固プロセスを用いた摩擦攪拌プロセス前の炭化物微細化が効果的である。

参 考 文 献

- 1) R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, N.K. Tsenev, Mater. Sci. Eng. A 137 (1991) 35.
- 2) M. Furukawa, Z. Horita, M. Nemoto, R.Z. Valiev, T.G. Langdon, Acta Mater. 44 (1996) 4619.
- 3) Z. Horita, T. Fujinami, T.G. Langdon, Mater. Sci. Eng. A 34-41 (2001) 318.
- 4) Y. Gang, Y. Fengshi, Mater. Sci. Forum. 667/669 (2011) 879-884.
- 5) Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya, T. Sakai, R.G. Hong, Scripta Mater. 39 (1998) 1221.
- 6) N. Hansen, X. Huang, R. Uejii, N. Tsuji, Mater. Sci. Eng. A 387-389 (2004) 191.
- 7) K. Ohishi, T.R. Mcnelley, Metall. Trans. A 35A (2004) 2951-2961.
- 8) J.Q. Su, T.W. Nelson, C.J. Sterling, Scripta Mater. 52 (2005) 135-140.
- 9) D.C. Hofmann, K.S. Vecchio, Mater. Sci. Eng. A 402 (2005) 234-241.
- 10) H.J. Liu, H. Fujii, K. Nogi, Mater. Sci. Tech. 20 (2004) 399-402.
- 11) H. Fujii, Y.G. Kim, T. Tsumura, T. Komazaki, K. Nakata, Mater. Trans. 47 (2006) 224-232.
- 12) Y. Morisada, H. Fujii, T. Mizuno, G. Abe, T. Nagaoka, M. Fukusumi, Surf. Coat. Tech. 204 (2010) 2459-2464.
- 13) Y. Morisada, H. Fujii, T. Mizuno, G. Abe, T. Nagaoka, M. Fukusumi, Surf. Coat. Tech. 204 (2009) 386-390.
- 14) T. Nagaoka, H. Watanabe, M. Fukusumi, T. Mizuno, G. Abe, Y. Morisada, H. Fujii, Mater Sci Forum. 735 (2012) 422-426.
- 15) Y. Morisada, H. Fujii, T. Mizuno, G. Abe, T. Nagaoka, M. Fukusumi, Mater. Sci. Eng. A 157-162 (2009) 505.
- 16) Y. Morisada, H. Fujii, T. Mizuno, G. Abe, T. Nagaoka, M. Fukusumi, Surf. Coat. Tech. 205 (2011) 3397-3403.
- 17) P.D. Wood, H.E. Evans, C.B. Ponton, Tribology International, 44 (2011) 1589-1597.
- 18) Iulian Radu, D.Y. Li, Tribology International, 40 (2007) 254-265.
- 19) R. Ahmed, A. Ashraf, M. Elameen, N.H. Faisal, A.M. El-Sherik, Y.O. Elakwah, M.F.A. Goosen. Wear. 174 (1994) 81-91.
- 20) 徐国建, 杳名宗春, 山田勝重, 溶接学会論文集, 第23巻, 第2号, (2005) 286-295.
- 21) Y. Morisada, H. Fujii, T. Nagaoka, M. Fukusumi, Scripta Mater. 55 (2006) 1067-1070.
- 22) Y. Morisada, H. Fujii, T. Nagaoka, M. Fukusumi, Mater. Sci. Eng. A 433 (2006) 50-54.