コールドスプレー法における WC サーメット粉末の開発とその成膜

北 村 順 也^a, 佐 藤 和 人^a

^a (株)フジミインコーポレーテッド(〒509-0103 岐阜県各務原市各務東町 5-82-28)

Development of WC Cermet Powders for Cold Spraying

Junya KITAMURA and Kazuto SATO

^a FUJIMI INCORPORATED(5-82-28, Kakami-higashi-machi, Kakamigahara-shi, Gifu 509-0103)

Keywords : Tungsten Carbide, Cermet, Cold Spray, Mechanical Properties

1. はじめに

WC-Co (炭化タングステン-コバルト)に代表される超硬合金は、高硬度かつ高靱性の特長から、各種切削工具や耐摩耗性が要求されるさまざまな部材に幅広く用いられている。その原料となるタングステン鉱石の埋蔵量はレアメタルの一つとして定義されるように多くない。また、産出国も偏在しており、世界の生産量の約 83% (2003 年)を中国が占めている¹⁾。世界規模での需要増加と産出国の国家的資源戦略の結果、資源確保の困難な状況と高い価格が長期にわたり継続している。したがって、WC の大半を使用する超硬工具メーカーでは、WC-Co の代替となる元素やその組み合わせの探索や使用済み工具の再利用など、さまざまな WC 使用量低減の開発・取り組みを進めつつある²⁾。この省資源のためのアプローチの一つとして、WC 系材料を用いたコーティング技術の適用が考えられる。基材の選定は自由なので、安価で資源の豊富な鉄系材料を基材に用いて、表面のみをコーティングすることにより WC 使用量の低減が原理的に可能になる。この技術が焼結バルク体の利用分野の一部にでも適用されれば、トータルの WC 消費量低減に貢献でき、資源確保の困難な状況と WC 価格高騰のリスクに対する改善効果が期待できる。

産業分野における超硬合金の成膜技術としては、実用性と汎用性に優れる酸素支燃型高速フレイム(High Velocity Oxygen Fuel ; HVOF)溶射が最も広く利用されている。このプロセスは原料粉末を 2000 ~ 3000 °C のジェットフレイムにより溶融・加速させ、500 ~ 1200 m/s という超音速にて基材へ衝突・堆積させるものであり、ち密かつ密着性の良い皮膜を作製することができる。HVOF 溶射による WC-Co 皮膜は、高硬度でアブレイシブな摩耗特性に優れるという特長を有している。しかしながら、その破壊特性(靱性)は焼結バルク体と比較して大きく劣っているため、機械的な衝撃に対してチップングやクラックが発生しやすくなり、利用分野の拡大において大きな壁となっている。WC-Co 溶射皮膜の脆さの要因として、溶射時における(i)WC の脱炭による脆性な

W₂C 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(W₃Co₃C, W₂Co₄C など)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³⁾。WC と Co の共晶温度は 1310 °C 程度であるため、従来 HVOF の温度帯では、これらの脆性相生成は避けられない。そのため、不活性雰囲気中で時間をかけて加熱冷却して作製する 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的な組成の点から全く異なるものになっているといっても過言ではない。逆にいえば、これら溶射プロセス時の劣化反応を抑える、具体的には飛行粒子の温度を下げつつ、かつち密な皮膜を作製することができれば、現在の WC 系コーティングの特性を飛躍的に改善させることが期待できる。

近年、溶射技術分野では、材料の融点以下の温度環境下で粒子を高速度に加速し、基材に衝突させて堆積させる低温成膜手法(最近では Kinetic spray というカテゴリーでも呼ばれつつある)が提案されている。その代表例が、本解説で主に触れるコールドスプレー(CS)法であり、本手法により、有害相として考えられる W₂C やアモルファス相の無い WC-Co 皮膜の形成に成功した研究例がいくつか報告されている^{4),5)}。ただし、これらの作製された WC-Co 皮膜の破壊特性や耐摩耗性に関しては調査例が少ない。また、従来の HVOF 溶射法を改良したウォームスプレー(WS)法(別名：二段式高速フレイム溶射法)^{6)~9)}も、その制御可能なガス温度範囲(500 ~ 2000 °C)から Kinetic spray の一種として分類されると考えられる。さらに、HVOF と類似するが、空気を用いる空気支燃型高速フレイム(High Velocity Air Fuel ; HVOF)溶射も HVOF よりも低温雰囲気中で成膜できる手法である¹⁰⁾。

CS はち密金属皮膜が形成可能であり、WC 系サーメット[†]の研究でもそれが示されている。加えて、基材に与える熱影響が少ない。事実、溶射距離は数 cm 程度が可能であり、WS, HVOF, HVOF などの 20 ~ 40 cm よりも遥かに短い。

[†] セラミック(Ceramic)と金属(Metal)からなる複合材料(Cermet : サーメット)

したがって、熱による劣化や変化に敏感な基材への成膜が可能になり、HVOF などの適用が困難な用途に CS が適用でき、使用用途が広がる可能性がある。さらに小型 CS ガンも提案・市販されており、現場補修が容易になる。ヘリウムよりも遥かに安価な窒素ガスでの成膜が可能になれば施工コストも大幅に下がり、HVOF などの代替すら視野に入る。以上の背景より、筆者らは 2006 年頃より低温溶射プロセスに適した WC 系サーメット粉末の開発を進めている。CS では HVOF 用に最適化された WC サーメット粉末では成膜が困難である。したがって本解説では、これまでの取り組みより、CS における WC サーメット粉末の改良ならびに成膜例について紹介する。

2. コールドスプレー (CS) 法による WC 系サーメット粉末の成膜例

2.1 WC-Co 粉末の最適化と成膜例^{11),12)}

粒子径が $0.2\ \mu\text{m}$ の WC 粒子を用いて、Co 含有量が異なる 3 種類 (12, 17, 22 wt%) の造粒焼結粉末で、それぞれ HVOF での標準的な顆粒径の粉末 ($-45+15\ \mu\text{m}$) と、細かい顆粒粉末 ($-20+0\ \mu\text{m}$) の計 6 種類を作製した。WC-17wt%Co については、粒子径が $2\ \mu\text{m}$ の WC の粉末 (顆粒径は $-45+15\ \mu\text{m}$ と $-10+0\ \mu\text{m}$) も作製した。図 1 に典型的な粉末の SEM 像を示す。SUS304 ($30\times60\times2.5\ \text{mm}$) 基材にアルミナグリットによるサンドブラストを行い、基材の脱脂および粗面化前処理を行った。CS (信州大学製試作機) では、3 MPa, $450\ ^\circ\text{C}$ のヘリウムガスおよび基材距離 15 mm の条件で成膜試験を実施し、全ての粉末で皮膜が形成された。HVOF では Praxair 社製 JP-5000 を用いた。HVOF については、 $-45+15\ \mu\text{m}$ の 3 種類の粉末のみ成膜した。

図 2 に、WC-12wt%Co (WC 粒子径 $0.2\ \mu\text{m}$) 皮膜の断面光学顕微鏡像を示す。CS 皮膜には、HVOF 皮膜で観察されるサイズの気孔がなく、ち密な組織であることが確認された。

図 1 WC-17Co 粉末 ($-45+15\ \mu\text{m}$) の SEM 像
(a) : WC 粒子径 $2.0\ \mu\text{m}$, (b) : WC 粒子径 $0.2\ \mu\text{m}$)

データは割愛するが、X 線回折パターンからは WC と Co のピークのみ観察され、アモルファス相や W_2C 相は確認されなかった。図 3 に、皮膜のビッカース硬度とスガ摩耗試験 (研磨紙 : SiC F180, 荷重 : 30.9 N, 炭素鋼 JIS SS400 体積摩耗量を基準とした体積摩耗比) により調べられた耐摩耗特性の結果を示す。CS 皮膜では、低 Co 量ほど高硬度になり、また、小顆粒径の方が高硬度になる傾向であった。WC 粒子径に関しては、 $0.2\ \mu\text{m}$ のほうが高硬度であった。結果、小顆粒径 WC-12Co が最も高硬度で、HVOF と同等以上であった。低 Co 量、小顆粒径、小 WC 粒子径の場合において耐摩耗性が向上し、硬度と同様小顆粒径 WC-12Co が最も優れた。HVOF 皮膜と比較しても、WC が $0.2\ \mu\text{m}$ の皮膜とほぼ同等であったが、HVOF で最も耐摩耗性に優れた WC $2\ \mu\text{m}$ の皮膜には及ばなかった。

図 3 CS および HVOF 皮膜の (a) ビッカース硬度と、
(b) 体積摩耗比 (SS400 対比)

図 2 CS と HVOF 皮膜 (WC-12wt%Co) の断面光学顕微鏡写真

2. 2 WC-CrC-Ni 粉末の成膜例¹³⁾

前述の WC-Co 粉末の知見を基に、粒子径が 0.2 μm の WC を用いた $-20 + 5 \mu\text{m}$ 粒度の WC-20wt%CrC-7wt%Ni 造粒焼結粉末を作製した。表 1 に CS (プラズマ技研製 PCS-304) の成膜条件を示す。全ての成膜条件で基材上に数 10 μm 程度の皮膜が形成された。表 2 に結果の詳細をまとめる。ヘリウムを使用した条件では膜厚が 60 μm 以上とならなかったが、窒素を使用した条件では 350 μm まで成膜することができた。窒素ガスがヘリウムより厚膜が形成できた理由は、ヘリウムと比較して高温ながら低速となる窒素ガスが、粉末の付着において有効であったと考えられる。近年、金属の CS 研究において、

表 1 CS 成膜条件

	ガス条件	施工条件
条件①	N ₂ /1 MPa, 800℃	溶射距離* ¹ : 20 mm トラバース速度* ² : 300 mm/s 基材: SS400 (鏡面)
条件②	N ₂ /4 MPa, 800℃	
条件③	He/1 MPa, 800℃	
条件④	He/2 MPa, 800℃	

* 1 ガンノズル先端から基材までの距離

* 2 ガンの移動速度(ロボット制御)

表 2 CS 成膜試験結果

	膜厚
条件①	13 μm /1 pass * ³ (追加成膜未実施)
条件②	60 μm /1 pass * ³ (350 μm /10 passes)
条件③	36 μm /1 pass * ³ (58 μm /10 passes)
条件④	35 μm /1 pass * ³ (60 μm /10 passes)

* 3 重ね塗りの回数

図 4 高圧型 CS による WC-20wt%CrC-7wt%Ni 皮膜の断面 SEM 画像(条件②)

粉末の基材衝突時の付着と侵食に関する報告がある¹⁴⁾。WC サーメットにおいても同様の付着要因が考えられる。

条件②で成膜した皮膜の断面 SEM 画像を図 4 に示す。WC-Co 同様にち密な組織を形成している。しかし、局所的に水平クラックの存在が確認されており、堆積した粒子間の結合力が低いと予測される。皮膜のビッカース硬度は 1,400 と WC-CrC-Ni の HVOF 皮膜を超えた。一方、耐摩耗性はスガ摩耗試験による体積摩耗比が JIS SS400 対比で 0.2 程度であり、WC-CrC-Ni の HVOF 皮膜の半分程度の耐摩耗性を示した。耐摩耗性の結果に関しては前述の堆積した粒子間の結合力が影響していると考えられる。摩耗環境によっては現状の皮膜でも適用できるケースはあると見込まれるが、堆積した粒子間の結合力を改善することで広範囲に適用できる耐摩耗性が期待できる。

2. 3 WC-Fe 基合金粉末の開発と成膜例¹⁵⁾

WC サーメットの金属バインダーは Co や Ni が主流であり、他の金属バインダーと WC を組み合わせた研究報告例は少ない¹⁶⁾。CS では HVOF 以上に材料の物性が溶射効率および皮膜特性に敏感に影響するため、Co や Ni 以外にも最適な WC と金属材料を組み合わせた組成が出現する可能性が考えられる。中でも Fe 基合金は主成分となる Fe の資源量が豊富であり、添加する元素の組み合わせで多様性に富んだ溶射材料設計が可能である。本稿ではその例として、WC-25wt%[Fe-6wt%Si-

図 6 CS による WC-Fe 合金皮膜のビッカース硬度と、体積摩耗比(SS400 対比)

図 5 CS による WC-Fe 基合金皮膜の断面 SEM 画像

図7 高圧型 CS による WC-Fe 基合金皮膜の断面 SEM 画像

2.5wt%Cr] の組成を用いた CS 成膜例を報告する。粉末は粒子径が $0.2\ \mu\text{m}$ の WC を用いた $-20+5\ \mu\text{m}$ 粒度の造粒焼結粉末を作製した。CS は高圧型のプラズマ技研製 PCS-203 と低圧型の OCPS 社製 DYMET を用いた¹⁵⁾。

高圧型と低圧型 CS の両方で厚膜の形成ができた。図5に皮膜断面 SEM 画像を示す。両者とも密な皮膜を形成することができた。図6に硬度およびスガ摩耗試験による JIS SS400 比較の体積摩耗量を示す。高圧型 CS で成膜した皮膜の方が硬度と耐摩耗性に優れている。この理由は飛行粒子速度の差と予測され、飛行粒子が高速となる高圧型 CS において高硬度の皮膜が形成できたと考えられる。また、最新の結果では $600\ ^\circ\text{C} \cdot 2\ \text{MPa}$ 窒素ガス的高圧型 CS 条件において、ビッカース硬度が 1,200 以上となる厚膜形成が確認できている(図7¹⁷⁾)。WC と FeCrNi 合金の組み合わせは 1 mm 以上の厚膜施工が容易であり、1,500 以上のビッカース硬度も達成している。脱炭のないサブミクロン WC 粒子からなるこれらの皮膜は、HVOF では達成困難な高耐摩耗と超鏡面性を兼備する可能性を有している¹⁸⁾。

3. おわりに

組成や粉末構成を改良することで、高硬度で密な WC 系サーメットの厚膜形成が CS で可能であることがわかった。さらに、ラメラ間の結合力向上により皮膜特性の改善が見込まれており、筆者らは材料面での抜本的な改良および溶射プロセスの最適化に取り組んでいる。研究段階では材料改良の方向性も明確であり、国際溶射会議(ITSC2013)での報告を目指して再現試験に取り組んでいる。

冒頭で述べた資源の有効活用に加え、低エネルギー技術は低炭素社会という言葉で表現される重要な技術指針である。CS は低エネルギー技術としての可能性を秘めており、技術の改良および最適化による実用化が望まれる。実用化に向けて材料面からのアプローチは不可欠であり、本稿で報告した

WC 系サーメットのみならず金属系材料でもさまざまな改良策が考えられる。材料および加工は日本が得意としている分野であり、それらの長所を活かした革新的な溶射コーティング技術を確立する必要がある。

謝 辞

本解説の内容の大部分は、信州大学の榊 和彦 准教授、東北大学の小川和洋 准教授、徐 道源 博士らとの多年の共同研究の成果である。あらためて深甚の謝意を表する。

(Received July 23, 2012)

文 献

- 1) レアメタル備蓄データ集(各論)p.71 ((独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構希少金属備蓄部,平成20年3月)。
- 2) 例えば、文部科学省と経済産業省共同の『元素戦略プロジェクト』と『希少金属代替材料開発プロジェクト』に詳しい。
- 3) P. Chivavibul, M. Watanabe, S. Kuroda, K. Shinoda ; *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 509 (2007)。
- 4) H.J. Kim, C.H. Lee, S.Y. Hwang ; *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, **391**, 243 (2005)。
- 5) C.-J. Li, G.-J. Yang, P.-H. Gao, J. Ma, Y.-Y. Wang, C.-X. Li ; *J. Therm. Spray Technol.*, **16**, 1011 (2007)。
- 6) J. Kawakita, S. Kuroda, T. Fukushima, H. Katanoda, K. Matsuo, H. Fukunuma ; *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 1250 (2006)。
- 7) P. Chivavibul, M. Watanabe, S. Kuroda, J. Kawakita, M. Komatsu, K. Sato, J. Kitamura ; *J. Therm. Spray Technol.*, **17**, 750 (2008)。
- 8) P. Chivavibul, M. Watanabe, S. Kuroda, J. Kawakita, M. Komatsu, K. Sato, J. Kitamura ; *J. Therm. Spray Technol.*, **19**, 81 (2010)。
- 9) P. Chivavibul, M. Watanabe, S. Kuroda, J. Kawakita, M. Komatsu, K. Sato, J. Kitamura ; *J. Therm. Spray Technol.*, **20**, 1098 (2011)。DOI: 10.1007/s11666-011-9618-0
- 10) 瀧澤浄明, 榊 和彦, 宮嶋秀周, 佐藤和人, 北村順也 ; 第92回日本溶射協会全国講演大会論文集, p.37 (2010)。
- 11) 北村順也, 榊 和彦, 佐藤和人, 高畑宗晃, 青木 功, 清水保雄 ; 日本機械学会論文集A編, **74**, 628 (2008)。
- 12) 北村順也, 佐藤和人, 青木 功, 榊 和彦, 高畑宗晃, 清水保雄 ; 溶射技術, **27**, 33 (2007)。
- 13) 佐藤和人, 古川晴彦, 北村順也, 徐 道源, 小川和洋 ; 第92回日本溶射協会全国講演大会論文集, p.57 (2010)。
- 14) T. Schmidt, H. Assadi, F. Gartner, H. Richter, T. Stoltenhoff, H. Kreye, T. Klassen ; *J. Therm. Spray Technol.*, **18**, 794 (2009)。
- 15) K. Sato, H. Furukawa, J. Kitamura ; *Proc. 4th Tsukuba International Coating Symposium* (2010)。
- 16) J. Wang, J. Villafuerte ; *Adv. Mater. Proc.*, **167**, 54 (2009)。
- 17) 佐藤和人, 古川晴彦, 北村順也, 徐 道源, 小川和洋 ; 第93回日本溶射学会全国講演大会論文集, p.1 (2011)。
- 18) K. Sato, H. Furukawa, J. Kitamura, D. Seo, K. Ogawa ; *Proc International Thermal Spray Conference 2012*, download, 2012。