

T. Yamaguchi

## 雰囲気制御を利用した WC-Co 超硬合金の レーザメタルデポジション技術の開発

山口 拓人\*

### 1. 研究の目的と背景

超硬合金は、硬さと破壊靱性の両特性に優れることから、代表的な耐摩耗材料として、切削工具や金型などに広く利用されている。一方、超硬合金は W や Co など希少元素を多く含むため材料コストが高く、高硬度であるため成型後の二次加工においても大きな加工コストが必要である。

安価で加工性の良い鉄系基材等の表面に超硬合金をコーティングすれば、超硬合金の使用量や加工コストを減らすことが可能になる。近年溶射技術の進歩<sup>1)</sup>により、緻密な超硬合金の皮膜を得ることができているが、溶射皮膜は基材との密着性が不十分である場合がある。

レーザメタルデポジション(以下 LMD)は、基材上に粉末を供給しながらレーザを照射することで、基材との密着性に優れた肉盛層が得られる手法である。また、肉盛層を3次元的に積層することで、ニアネットシェイブの造形も可能である。LMD は、耐食性や耐摩耗性の向上を目的として、Co系やNi系などの材料が使用されることが多いが、さらに耐摩耗性を向上させるため、炭化物等の硬質粒子を複合化した肉盛材料が使用される場合もある<sup>2)</sup>。一方、粉末冶金プロセスで得られる超硬合金のような数 $\mu\text{m}$ 以下の微細な炭化物が高い体積率で含有された肉盛層の形成については、いくつかの報告<sup>3-5)</sup>はあるものの、硬質粒子複合型材料のLMDについての報告に比べて少ない。

これは、超硬合金粉末をLMDに適用すると、肉盛層に気孔や割れなどの欠陥が多数発生し、実用化が困難であるためと考えられる。気孔欠陥については、WCの分解もしくは液相中への溶出によって発生した炭素が酸素と結合し、COガスを発生させるためと言われている<sup>3)</sup>。

WCは耐酸化性に乏しく、大気中では600℃付近から酸化による分解が始まることが知られている<sup>6)</sup>。一方、密着性の良好な肉盛層を得るためには、結合相であるCoや基材の融点以上に加熱する必要があり、酸素が介在する状態ではWCの分解が避けられないことが、超硬合金のLMDを困難にしている要因の一つと考えられる。通常、LMDにおいては酸化抑制のためにシールドガスを使用するが、周囲の大気を巻き込むことから完全に酸素を遮断することはできない。

そこで、本研究では、LMDに適用可能な雰囲気制御用チャンバーを作製し、超硬合金のレーザ肉盛における処理

雰囲気中の酸素濃度の影響について調べた<sup>7)</sup>。

### 2. 実験方法

#### 2.1 LMD用雰囲気制御チャンバーの作製

レーザ加工中の雰囲気制御する方法としては、密閉容器内にレーザ光透過窓を取り付け、レーザを照射する方法が知られているが、LMDにおいては、粉末材料をキャリアガスとともにレーザ照射部に供給する必要があるため、上記の方法は適用できない。本研究では、図1に示すように、アクリル製チャンバー内で加工ヘッドが可動できる半密閉容器を用いた。酸素濃度は、チャンバー内に導入するアルゴンと空気の流量により制御した。また、比較のため、同様の条件で通常の大気中雰囲気でもLMD実験を行った。

#### 2.2 実験条件

基材は板厚10mmのSUS304を用いた。粉末は、超硬合金の造粒焼結粉(GTV製WC-12Co、粒径45 $\mu\text{m}$ ~90 $\mu\text{m}$ )を用いた。

レーザは、最大出力2kWの半導体レーザ(Laserline, LDM-2000-60)を使用し、ビームスポットは加工点で5mm×5mmの正方形とした。粉末の供給はArガスをキャリアガスとして用い、粉末供給量は11.4g/minとした。キャリアガスの流量は5L/minとし、レーザ照射中はノズルからシールドガスとしてArを15L/minで供給した。ヘッドの移動速度は5mm/sに固定し、種々のレーザパワーで肉盛実験を行った。

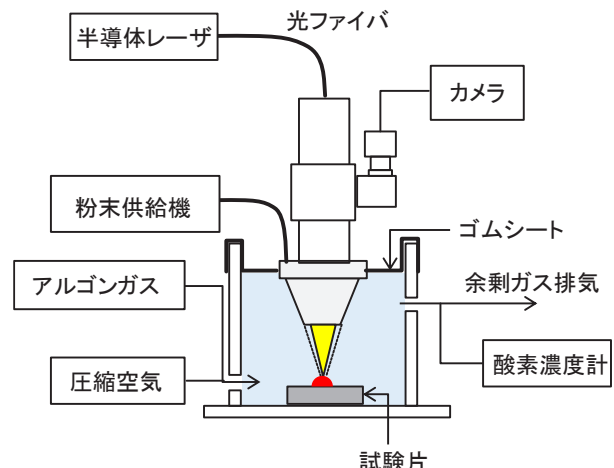


図1 実験装置の模式図

\*大阪産業技術研究所 加工成形研究部 主任研究員

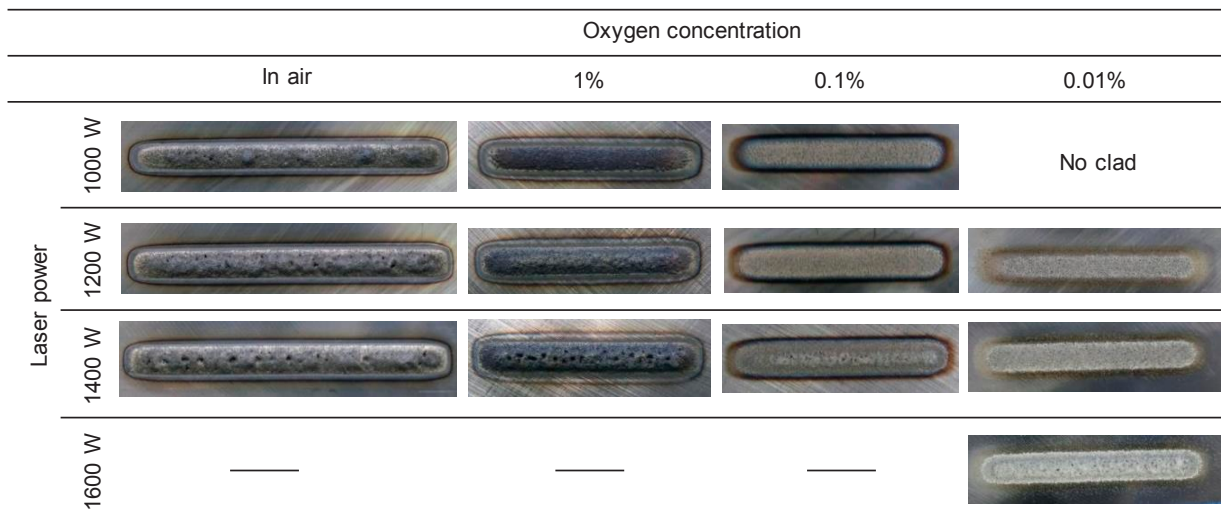


図2 肉盛層のビード外観写真

5 mm

作製した肉盛層に対し、断面の光学顕微鏡観察、硬さ測定、SEM/EDXによる組織観察および元素分析、ならびにX線回折による相同定を行った。

### 3. 実験結果

#### 3.1 ビード外観と断面マクロ観察

図2にレーザ肉盛後の外観写真を示す。大気中で作製した肉盛層の表面は黒く変色しており、いずれもピット状の欠陥が見られた。チャンバー内で作製した肉盛層は、チャンバー内の酸素濃度が低下するほど、表面の変色は少なくなり、明るい灰色を呈するようになった。なお、レーザパワーが小さい条件ではピット状の欠陥は見られなかった。

図3に各肉盛層の断面光学顕微鏡写真を示す。大気中で作製した肉盛層には多くのボイド状欠陥が観察される。また、レーザパワー1400 Wで作製した肉盛層には、ボイドの他にクラックも観察された。

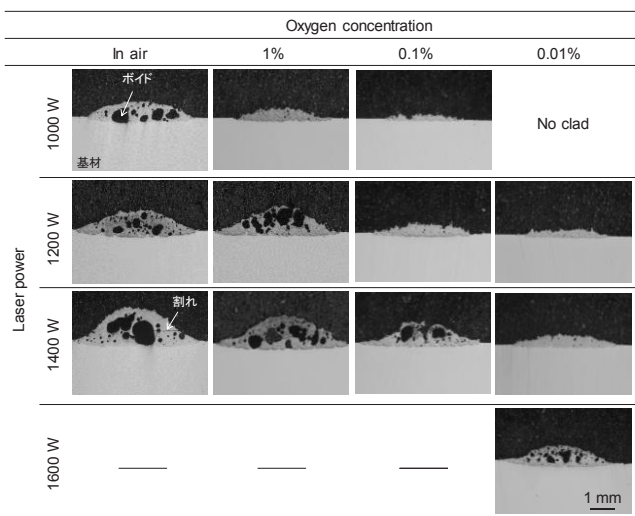


図3 断面マクロ写真

一方、チャンバー内で作製した場合には、ボイドのほとんど無い肉盛層も見られた。同じレーザパワーでは酸素濃度が低いほど、また同じ酸素濃度ではレーザパワーが小さいほど、ボイドは少ない傾向が見られた。これらの結果から、適切な酸素濃度とレーザパワーの組み合わせによって、ボイドの少ない肉盛層が得られることがわかった。

肉盛層断面のマイクロビッカース硬さを測定した結果、低い酸素濃度で得られたボイドの少ない肉盛層の平均的硬さは1100~1150 HVであり、WC-12Coの溶射被膜と同等以上の硬さであった。

#### 3.2 肉盛層の相同定およびSEM観察

図4(a)は原料粉末のX線回折パターンで、WCとCoのみから構成されていることがわかる。

図4(b)は大気中で作製した肉盛層のX線回折パターン

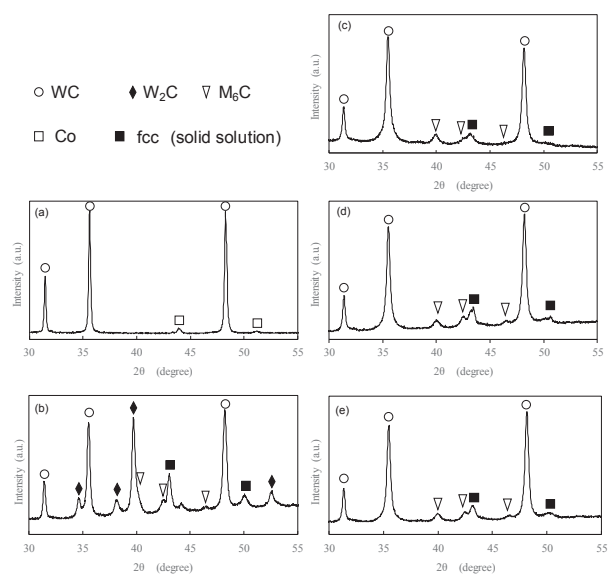


図4 原料粉末(a)および肉盛層(b-e)のXRD  
 (b)大気中, (c)O<sub>2</sub>:1%, (d)O<sub>2</sub>:0.1%, (e)O<sub>2</sub>:0.01%  
 Laser power:1200 W

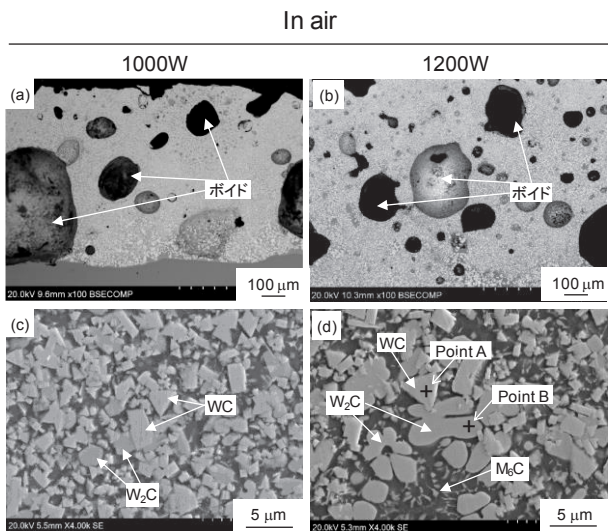


図5 大気中で作製した肉盛層の SEM 写真  
Laser power: (a,c)1000 W, (b,d)1200 W

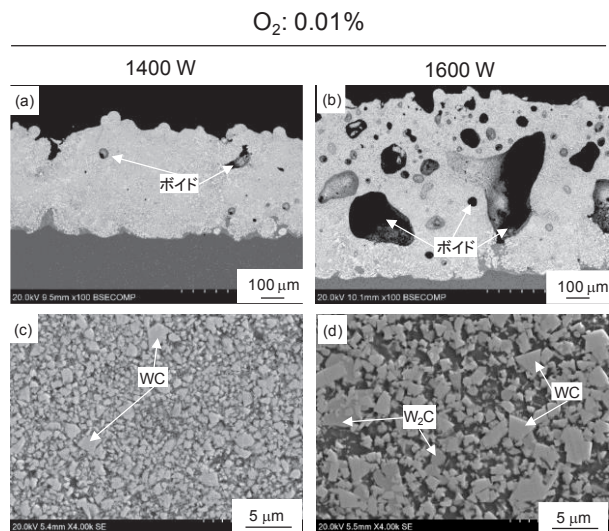


図7 チャンバー内で作製した肉盛層の SEM 写真  
O<sub>2</sub>: 0.01%, Laser power: (a,c)1400 W, (b,d)1600 W

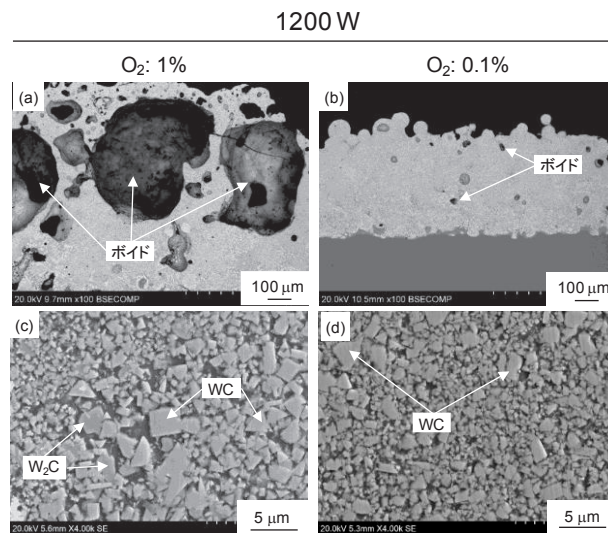


図6 チャンバー内で作製した肉盛層の SEM 写真  
Laser power:1200 W, O<sub>2</sub>: (a,c)1%, (b,d) 0.1%

で、WC 以外に W<sub>2</sub>C や M<sub>6</sub>C(Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C)のピークが明瞭に認められた。これらの W<sub>2</sub>C や M<sub>6</sub>C は脆性な相であり、超硬合金では極力これらの相が混在しないことが望まれる。

図 4(c)~(e)はチャンバー内で作製した肉盛層の X 線回折パターンである。それぞれの肉盛層は同一のレーザーパワー、異なる酸素濃度で作製したものである。大気中で作製した肉盛層と異なり、W<sub>2</sub>C のピークはほとんど見られなかった。M<sub>6</sub>C のピークは見られるものの、比較的原料粉末に近い相構成であった。また、酸素濃度の違いによる XRD パターンの差は小さかった。

図5に大気中で作製した肉盛層の断面SEM写真を示す。高倍率の観察結果から、角ばった形状の相とやや丸みを帯びた相が認められた。SEM/EDXによる元素分析の結果から、角ばった相(Point A)はWCであり、やや丸みを帯びた

相(Point B)は W<sub>2</sub>C と同定された。周辺のロッド状の微細な分散相は M<sub>6</sub>C と推定される。レーザーパワーが大きいほど、WC の体積率が減少し、W<sub>2</sub>C 相の割合が多くなっていることがわかった。

図6に、異なる酸素濃度で作製した肉盛層のSEM写真を示す。同じレーザーパワー(1200W)で、大気中で作製した肉盛層(図5(d))と比較して、酸素濃度1%で作製した肉盛層(図6(c))は、W<sub>2</sub>C 相の割合が少なかった。酸素濃度が0.1%以下(図6(d))になると、W<sub>2</sub>C 相は観察されなくなり、大きなポイド欠陥もほとんど見られなかった。また、原料粉末と同程度の大きさのWCが均一に分散した組織が得られた。

図7に酸素濃度0.01%で作製した肉盛層のSEM写真を示す。酸素濃度0.01%、レーザーパワー1400Wで作製した肉盛層の組織(図7(c))は、酸素濃度0.1%、レーザーパワー1200Wで作製したマイクロ組織(図6(d))と大きな違いは認められず、微細なWCが均一に分散した組織が得られた。レーザーパワーを1600Wに増加させると、酸素濃度が0.01%であっても、大きなポイド欠陥とW<sub>2</sub>C相の生成が認められた(図7(d))。

組織観察の結果から、ポイドの発生傾向とW<sub>2</sub>C相の生成には相関が見られ、酸素濃度を低減することで、ポイドとW<sub>2</sub>C相の生成を抑制できることがわかった。酸素濃度が高いと、WCの分解あるいは液相への溶出で生じた炭素が容易に酸素と結合し、生成したCOガスが、凝固時に肉盛層内に閉じ込められてポイド状の欠陥となったと考えられる。このことから肉盛層に見られるポイド状の欠陥は、その大半がガスに由来する気孔欠陥であると考えられる。また、炭素がCOガスとして放出されることでCの欠乏した組成となり、脱炭相であるW<sub>2</sub>C相が生じるものと考えられる。そのため、雰囲気中の酸素濃度を低減することで、



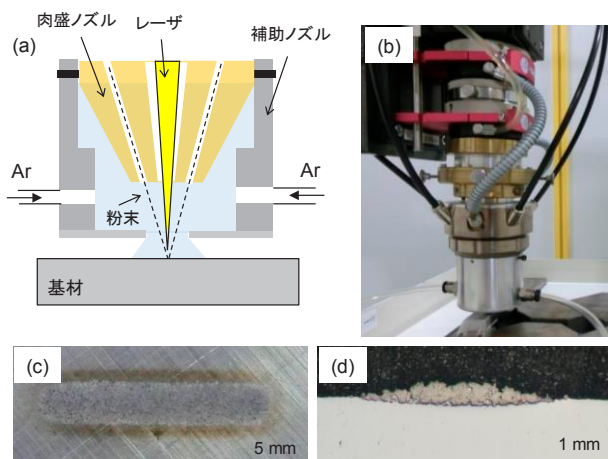


図 8 (a)補助ノズルの模式図 (b)ノズル外観写真  
(c)ビード外観 (d)断面マクロ写真

WC 由来の炭素が酸素と結合する反応が抑制され、気孔欠陥が減少すると同時に脱炭相の少ない肉盛層が得られたと考えられる。

しかし、酸素濃度が低い場合でもレーザーパワーが過剰な場合には多数のボイドや  $W_2C$  相が見られた。これは、チャンパー内であっても少量の酸素の混入や原料粉末の不純物に由来する酸素を完全に排除することは不可能であり、また、レーザー照射部の温度が上がることで反応が促進され、少量の酸素であっても  $CO$  ガスの生成が起こったためと推測される。

### 3.3 補助ノズルを用いた雰囲気制御方法

上述の結果より、適切な酸素濃度とレーザーパワーの組み合わせによって、ボイドの少ない良好な肉盛層が得られることがわかった。つまり、酸素をある程度遮断することができれば、レーザーパワーの適正化によってボイドの発生を抑制することができると考えられる。

そこで、図 8(a), (b)に示すように粉末供給ノズルの外側に補助ノズルを設けることで、大気の巻き込みを抑制する手法を試みた。図 8(c), (d)は補助ノズルを用いて、レーザーパワー1200 W で LMD を行ったときの肉盛層の外観と断面マクロ写真である。雰囲気制御チャンパー内で酸素濃度を 0.1%程度に低減した場合とほぼ同等のビード外観を有する肉盛層が形成され、内部のボイドも少ないことがわかった。

補助ノズルを用いることで、チャンパーのサイズに制約されることなく LMD を行うことが可能であることから、図 8 と同じ条件の肉盛層を 3 mm 間隔で並べる、面状のコーティング処理を行った(図 9)。外観および断面観察の結果から、ビード表面のピットや、肉盛層断面に大きなボイドはほとんど見られなかったが、単ビードで作製した肉盛層と比較するとややボイドが増加する傾向が見られた。これは、肉盛層を面状に処理する際、先の肉盛層とオーバーラップする部位が再加熱されることや、ステンレス鋼基材と肉盛層でレーザー光の吸収率に差があるために肉盛層に

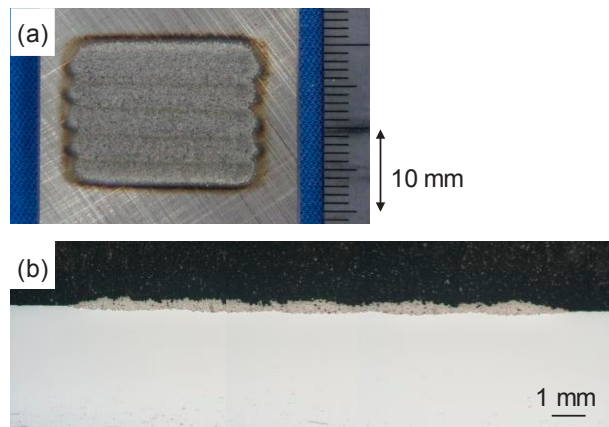


図 9 多パスによる面状コーティング処理  
(a)ビード外観 (b)断面マクロ写真

過剰な入熱が与えられたことなどが原因と推測される。したがって、超硬合金を面状にコーティングするには、より精密な入熱制御が必要であると考えられる。

## 4. 超硬合金の肉盛層のさらなる高品位化に向けた取り組み

著者らの研究グループでは、LMD の高品位化に向けた研究を継続している。肉盛層に発生する気孔欠陥を根絶するためには、その発生メカニズムを明らかにする必要があるが、溶融池の内部を観察することは通常困難である。著者らは、石英ガラスを用いることで、LMD 中の溶融池内部の挙動を直接観察することに成功した<sup>8)</sup>。図 10 は超硬合金粉末を用いた LMD 中における、溶融池の内部を高速カメラで観察した画像である。この観察から、溶融池の内部から気泡が発生し、時間の経過とともに気泡が成長、合体する様子を捉えることができた。この結果は、先行研究で推測されているように、超硬合金の肉盛層の気孔欠陥は、溶融池内部におけるガス化反応に由来することを裏付けるものと考えられる。

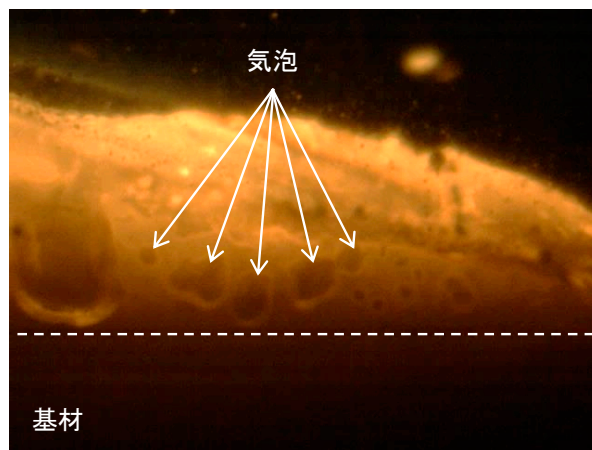


図 10 超硬合金の LMD 中における溶融池内部

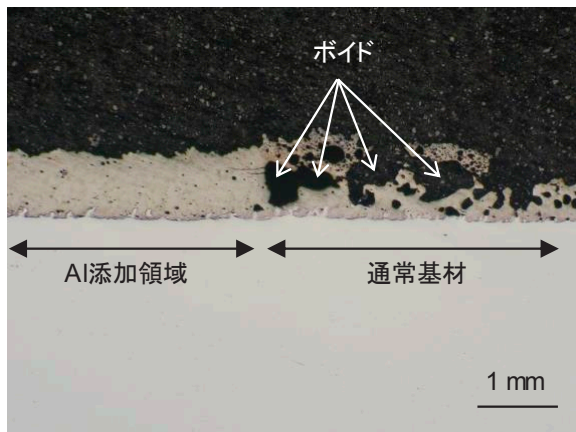


図 11 アルミニウムを添加した基材上に形成した超硬合金肉盛層の縦断面光学顕微鏡写真

超硬合金の LMD におけるガス化反応は、WC 由来の炭素と大気由来の酸素に起因するものと考えられており、実際、処理中の酸素濃度を低減することで、気孔が抑制されることを示した。しかし、先述のように酸素は大気中以外に粉末材料や基材にも不純物として含まれることから、処理部において完全に排除することは困難である。そこで、著者らは酸素と親和力の高い元素を利用することで、酸素を酸化物として固定し、炭素とのガス化反応を抑制する方法を試みた<sup>9)</sup>。図 11 はレーザー合金化法によりあらかじめ表面の一部にアルミニウムを添加したステンレス鋼基材を用いて、超硬合金の LMD を行った際の肉盛層の縦断面写真である。アルミニウムが添加された領域において、肉盛層中のポイドの量が大幅に減少していることがわかる。これは酸素が優先的にアルミニウムと反応し、アルミニウムの酸化物を形成したことで、炭素とのガス化反応が抑制され、気孔欠陥が低減されたためと考えられる。

## 5. 結論

超硬合金の LMD において、肉盛層の欠陥低減を目的として、処理中の酸素濃度の影響を系統的に調べた。その結果、適正な酸素濃度とレーザーパワーの組み合わせによって、ポイド欠陥が抑制され、脆性な  $W_2C$  を含まない良好な肉盛層が得られることがわかった。

また、補助ノズルを用いてレーザー照射部への大気の巻き込みを防止することも、ポイド欠陥の抑制に有効であることがわかった。なお、補助ノズルを用いることで、チャンバーサイズの制約を受けないため、面状のコーティング処理も可能となるが、単ビードの肉盛層と比較するとポイド欠陥がやや増加する傾向が見られた。そのため、面状のコーティング処理において欠陥を抑制するためには、より精密な入熱制御方法の確立が必要であると考えられる。

石英ガラスを用いた手法により、超硬合金の LMD 中の溶融池内部において、気孔欠陥のもととなる気泡が発生し、時間とともに成長、合体する様子を捉えることができた。

気孔欠陥の抑制には、酸素と親和性の強い元素を添加することも有効であることがわかった。

## 謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団一般研究開発助成 (AF-2018217) を受けて行われました。ここに感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 黒田聖治, 渡邊誠: 高温学会誌 36 (2010), 264.
- 2) C.P. Paul, H. Alemohammad, E. Toyserkani, A. Khajepour, S. Corbin, Mater. Sci. Eng. A. 464 (2007) 170–176.
- 3) J. Leunda, C. Sanz, C. Soriano, Surf. Coat. Technol. 307 (2016) 720–727.
- 4) 山下順広, 舟田義則, 塚本雅裕, 阿部信行: 石川県工業試験場 平成 29 年度研究報告 VOL.67, 5.
- 5) M. Erfanmanesh, H. Abdollah-Pour, H. Mohammadian-Semnani, R. Shoja-Razavi, Opt. Laser Technol. 97 (2017) 180–186.
- 6) 田村武夫, 浦田泰宏: 電気加工学会誌, 50 (2016) 205.
- 7) T. Yamaguchi, H. Hagino, Opt. Laser Technol. 139 (2021) 106922.
- 8) K. Tanaka, T. Yamaguchi, Surf. Coat. Technol. 447 (2022) 128831.
- 9) T. Yamaguchi, K. Tanaka, H. Hagino, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 110 (2023) 106020.