

指向性エネルギー堆積法による金属基傾斜機能複合材料のコーティングと微粒子均一分散微細組織制御法の確立

金沢大学 理工研究域 機械工学系

助教 國峯 崇裕

(2018 年度 奨励研究助成 (若手研究者) AF-2018237-C2)

キーワード：指向性エネルギー堆積法，傾斜機能材料，WC-Co 超硬合金

1. 研究の目的と背景

硬質なタングステンカーバイド (WC) 粒子とその周りを囲むコバルト (Co) 層で構成される WC-Co 超硬合金は、金型や切削工具などの耐摩擦摩耗特性が要求される部材に使用される¹⁾。耐摩擦摩耗特性と耐衝撃特性の構造的役割が求められる WC-Co 超硬合金のような金属基複合材料における「硬度と靱性の両立」に関しては、連続的、または段階的に材料内部の組成や組織を変化させた傾斜機能材料²⁾の概念が大いに有効であり、実際、化学蒸着法や物理蒸着法で工具等に应用されている。しかしながらこれらの加工方法では、その実用上の適用範囲が現状では一部の部材に限られている。

近年、レーザ加工による粉体の積層造形に関する研究が盛んになっているが、この積層造形法により傾斜機能材料が作製可能になれば、金型や治具などの必要な部分にのみコーティングを施すことも可能になり、実用上の製品への適用範囲は大いに広がるとともに、再利用によるコストの削減も見込めることから産業的にも大きな影響を与えることが予想される。しかしながらレーザ積層造形は高温熔融プロセスであり、また既存の基本単位造形層の厚さは 100 μm 程度以上であるため、基材とコーティング層との熱膨張係数の差により現状では積層造形後に多数の亀裂が生じてしまう^{3, 4)}。また以下のような WC 粒子の均一分散に関するレーザ積層造形における特有の課題もある。

レーザ積層造形で一般的に使用される金属粉末のサイズは $\phi 10 \sim 150 \mu\text{m}$ 程度であり、特に粉末床型のレーザ積層造形では $\phi 10 \sim 45 \mu\text{m}$ 程度が⁵⁾、また粉末供給機を使用するレーザ積層造形では $\phi 10 \sim 150 \mu\text{m}$ 程度が使用される^{3, 6, 7)}。レーザ積層造形で金属基複合材料を積層造形しようとする場合、密度や粒子径の異なる金属とセラミックス粒子を同時に供給しながら、それらが均一分散された複合材料の微細組織を得ることは簡単ではない。まず図 1 (a) に示すように一層の厚みが例えば 30 μm の時には、これより大きなセラミックス粒子は使用できない⁸⁾。また微粒子や超微粒子、さらにはナノ粒子のセラミックスを使用したとしても金属との密度差のために図 1 (b) に示すような不均一な微細組織になってしまう。さらに粉末のサイズを微細にしていくと、粉末供給時に粉末同士の凝集や静電気による粉末の詰まり等のために粉末供給量の制御が難しくなるといった問題もある⁸⁾。

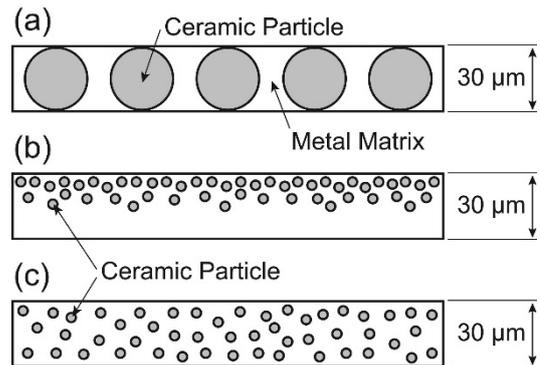


図 1 レーザ指向性エネルギー堆積法 (Laser Directed Energy Deposition: LDED) で積層造形した金属基複合材料 1 層中におけるセラミックス粒子の分散状態を表した概念図⁸⁾，(a) セラミックス粒子径が数十マイクロメートルの場合，(b) 微粒子が不均一分散されている場合，(c) 微粒子が均一分散されている場合。

そこで本研究課題では、レーザ指向性エネルギー堆積法 (Laser Directed Energy Deposition: LDED) と WC 微粒子を Co ボンド材で造粒焼結した造粒粉を用いて、図 1 (c) に示すような造形層厚さよりも微細なセラミックス微粒子が均一分散された金属基複合材料の造形層を得るための加工方法を検討した。微粒子均一分散微細組織制御法が確立できれば、より理想的な傾斜構造を LDED で積層造形するための選択肢が増え、割れの無い積層造形層の実現に寄与する。なお、LDED は別称ではレーザ粉体肉盛法 (Laser Metal Deposition: LMD) とも呼ばれるが、国際標準化機構による用語定義を記載した ISO 52900 に倣い、ここでは LDED とした。

2. 実験方法

2.1 供試材

積層造形用の基材として中炭素鋼 (S45C) の板材 (20 mm \times 20 mm \times 2.3 mm) を用いた。また積層造形用の粉末材料として平均粒子径 10 μm の Co-Cr-W 合金粉と、粒子径約 1 μm の WC 微粒子を Co ボンド材で造粒焼結することで作製した平均粒子径 30 μm の WC-12wt.%Co 造粒粉を用いた。これら粉末の走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) による二次電子像を図 2 (a) - (c) に示す⁸⁾。図 2 (a) は Co-Cr-W 合金粉であり、図 2 (b) は

WC-12wt.%Co 造粒粉である。図 2 (c) は WC-12wt.%Co 造粒粉の拡大像であり、Co ボンド材で結合された WC 微粒子が確認できる⁸⁾。また図 2 (d) に Co-Cr-W 合金粉、図 2 (e) に WC-12wt.%Co 造粒粉の粒子径分布を示した⁸⁾。

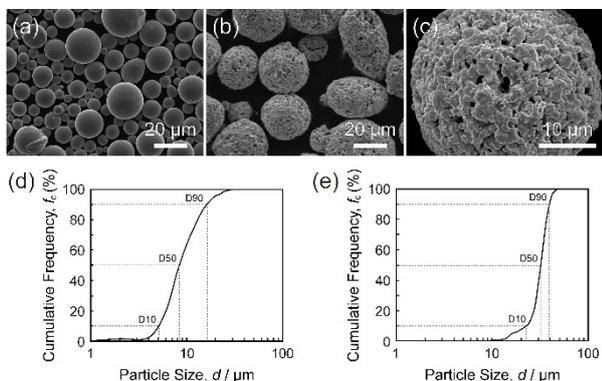


図 2 (a) Co-Cr-W 合金粉、および (b) WC-12wt.%Co 造粒粉の SEM 二次電子像⁸⁾。(c) WC-12wt.%Co 造粒粉の拡大像⁸⁾。(d) Co-Cr-W 合金粉、および (e) WC-12wt.%Co 造粒粉の粒子径分布⁸⁾。

2・2 LDED による積層造形

本研究では、マルチレーザー式 LDED 装置を使用して積層造形実験を行った⁶⁾。図 3 (a) に従来型の LDED 方式の概略図を示す⁸⁾。従来型の LDED 方式では、基材に対して垂直に 1 本のレーザーを照射することで溶融池を形成し、その溶融池に粉末を投入することで積層造形を行う。一方、図 3 (b) に示したマルチレーザー LDED 方式では 6 本のレーザーを基材に対して斜め照射し、それら 6 本のレーザーを基材表面に集光することで溶融池を形成する⁸⁾。この方式では、図 3 (c) に示すように 6 本のレーザーの集光位置を基材上方にオーバーフォーカスすることも可能である⁸⁾。この基材上方にレーザーの集光位置をずらした量を、ここではレーザーディフォーカス Δf と呼ぶことにする。本研究では、この Δf を変化させたときの造形層の微細組織の変化に焦点をあてて実験を行った。

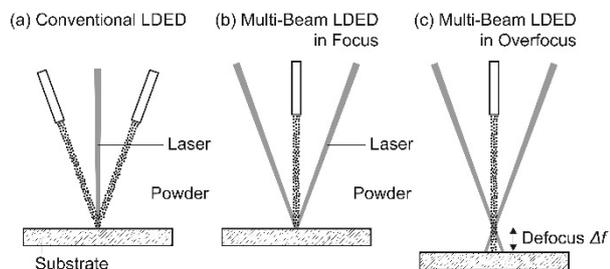


図 3 (a) 従来型の LDED 方式の概略図⁸⁾。(b) マルチレーザー LDED 方式でレーザー焦点位置を基材表面に合わせた場合の概略図⁸⁾。(c) マルチレーザー LDED 方式でレーザー焦点位置を基材上方にオーバーフォーカスした場合の概略図⁸⁾。

まずレーザースポット径 0.3 mm、レーザー出力 140 W、レーザー走査速度 10 mm/s の加工条件で、レーザーディフォーカス Δf を 0 および 0.5 mm としたときの WC-12wt.%Co 造粒粉の造形ビードを加工した。

次に WC 含有量が段階的に傾斜した造形層 (15 mm × 15 mm の面状) を造形した。1 層目は Co-Cr-W 合金粉のみ、2 層目は Co-Cr-W 合金粉と WC-12wt.%Co 造粒粉の混合粉を、そして 3 層目は WC-12wt.%Co 造粒粉のみを積層造形した。レーザー出力は 1 層目を 100 W、2 層目と 3 層目を 120 W とした。レーザースポット径 0.3 mm、レーザーピッチ幅 0.2 mm、オーバーラップ 50%、レーザー走査速度 10 mm/s とし、レーザーディフォーカス Δf が 0 および 0.5 mm のそれぞれの条件で造形層を加工した。

2・3 造形材の評価

得られた造形ビードと造形層を基材ごとレーザー走査方向に対して垂直に切断し、造形部断面を光学顕微鏡、SEM による微細組織観察、エネルギー分散型 X 線分光法 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDX) による組成分析を行った。また X 線回折による相の同定、およびビッカース硬度試験を行った。

3. 実験結果

レーザーディフォーカス Δf を (a) 0 mm および (b) 0.5 mm として各 3 本ずつ加工した WC-12wt.%Co 造形ビードの外観を図 4 に示す⁸⁾。また Δf を (c) 0 mm および (d) 0.5 mm として加工した WC 含有量が段階的に傾斜した造形層の外観を図 4 に示す⁸⁾。レーザー走査方向は図 4 に示した x 軸方向であり、また積層方向は z 軸方向である。造形ビードと造形層を y 軸方向に沿って S45C 基材ごと切断し、造形部の断面観察を行った。

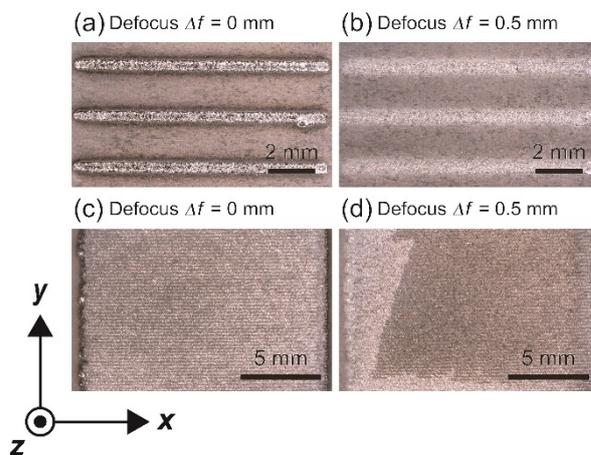


図 4 レーザーディフォーカス Δf を (a) 0 mm および (b) 0.5 mm として加工した WC-12wt.%Co 造形ビードの外観⁸⁾。 Δf を (c) 0 mm および (d) 0.5 mm として加工した造形層の外観⁸⁾。

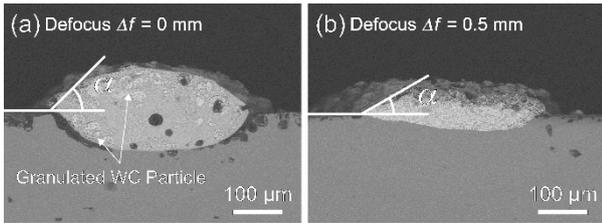


図5 レーザディフォーカス Δf を (a) 0 mm および (b) 0.5 mm として加工した WC-12wt.%Co 造形ビードの SEM 反射電子像による断面微細組織⁸⁾。

レーザディフォーカス Δf を (a) 0 mm および (b) 0.5 mm として加工した WC-12wt.%Co 造形ビードの SEM 反射電子像による断面微細組織を図5に示す⁸⁾。まず造形ビードの基材への接触角 α は、 Δf を 0.5 mm としたときが 30° であり、 Δf を 0 mm としたときの 45° よりも小さい。また図5 (a) の造形ビード断面には、WC 微粒子を Co ボンド材で結合させた造粒粉の形状を保ったままの WC 粒子がいくつか観察される。一方、図5 (b) の造形ビード断面には、造粒粉の形状を保ったままの WC 粒子は観察されず、造形ビード全体に均一に WC 粒子は分散されていた。これらの結果からレーザディフォーカス Δf を 0.5 mm としたときの方が、 Δf を 0 mm としたときよりも高温で造形ビードが形成されていることが判断できる。また Δf が 0.5 mm のときには Co ボンド材が完全に溶解して WC 微粒子が均一に分散していることから、Co の融点 1495°C 以上で造形ビードが形成されたことが判断される。

図6はレーザディフォーカス Δf を (a) 0 mm および (b) 0.5 mm として加工した WC 含有量を段階的に傾斜させた造形層の SEM 反射電子像による断面微細組織である⁸⁾。

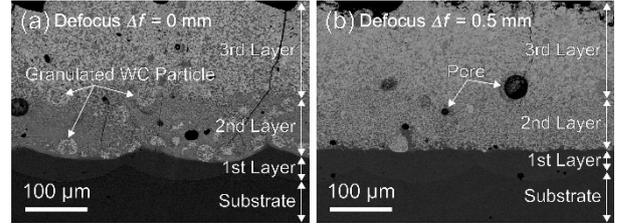


図6 レーザディフォーカス Δf を (a) 0 mm および (b) 0.5 mm として加工した WC 含有量を段階的に傾斜させた造形層の SEM 反射電子像による断面微細組織⁸⁾。

X線回折による相同定の結果、 Δf が 0 mm と 0.5 mm のどちらの場合においても3層目は WC 相と Co 相から構成されていることが確認され、また若干の W_2C 相も確認された⁸⁾。また硬度に関して、 Δf が 0 mm の場合では基材における 350 HV から連続的に上昇し、3層目においては 1530 HV を示した。また Δf が 0.5 mm の場合では、硬度は基材における 380 HV から連続的に上昇し、3層目においては 1500 HV を示した⁸⁾。

レーザディフォーカス Δf の変化によって造形層にもたらされる特徴的な差異は以下の結果である。図6 (a) の Δf が 0 mm の場合の2層目では、WC-12wt.%Co 造粒粉の初期形状が観察されたが、一方、図6 (b) の Δf が 0.5 mm の場合の2層目では造粒粉のボンド材は完全に溶解し WC 微粒子が2層目全体に均一に分散されていた。この結果は造形ビードの断面観察の結果と一致した。また図6 (a) の Δf が 0 mm の場合の1層目と2層目の層境界では、熔融池を形成した様子が観察されるが、一方、図6 (b) の Δf が 0.5 mm の場合の1層目と2層目の層境界は平坦になっており、熔融池を形成した様子が見られなかった。これら

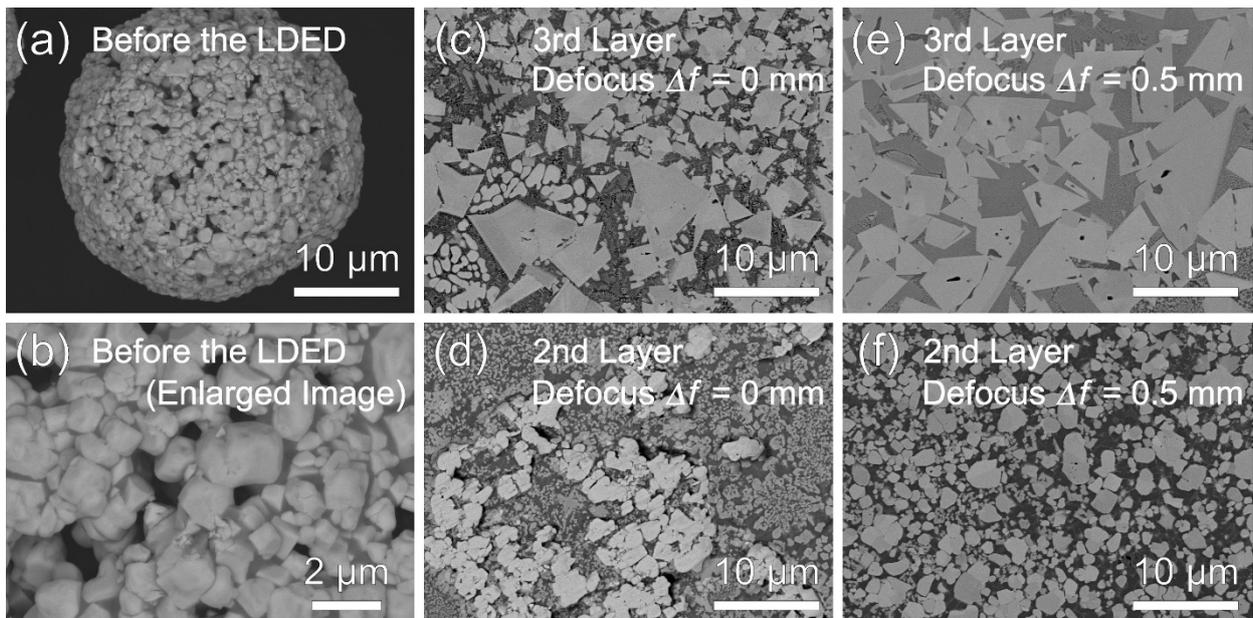


図7 (a) 粒子径約 $1\ \mu\text{m}$ の WC 微粒子を Co ボンド材で造粒焼結することで作製した WC-12wt.%Co 造粒粉、(b) 造粒粉の拡大像、レーザディフォーカス Δf を 0 mm の条件で形成した造形層の (c) 3層目および (d) 2層目の断面微細組織、 Δf を 0.5 mm の条件で形成した造形層の (e) 3層目および (f) 2層目の断面微細組織⁸⁾。

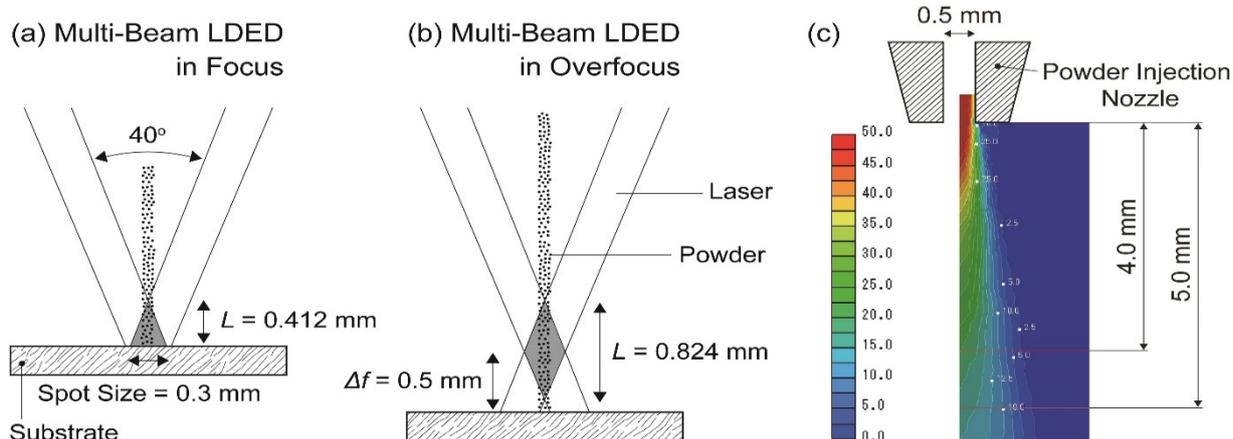


図8 マルチレーザ LDED 方式におけるマルチレーザ集光位置を通過する粉末の様子を描いた概略図、(a) レーザディフォーカス Δf が 0 mm の場合、(b) Δf が 0.5 mm の場合⁸⁾。(c) ノズルから供給された粉末の速度分布のシミュレーション結果⁸⁾。

の微細組織観察結果の理由については後述する。

図7 (a) に粒子径約 1 μm の WC 微粒子を Co ボンド材で造粒焼結することで作製した WC-12wt.%Co 造粒粉と、図7 (b) に造粒粉の拡大像を示す⁸⁾。また図7にレーザディフォーカス Δf を 0 mm の条件で形成した造形層の(c) 3層目および (d) 2層目の断面微細組織、また Δf を 0.5 mm の条件で形成した造形層の (e) 3層目および (f) 2層目の断面微細組織を示す⁸⁾。造形層における WC 粒子の平均粒子径は、 Δf が 0 mm のとき 3層目において 2.2 μm 、2層目において 1.5 μm であった。また Δf が 0.5 mm のときでは 3層目において 5.9 μm 、2層目において 1.4 μm であった。造形層の3層目に関して、平均 WC 粒子径は造形前の 1 μm よりも粒成長しており、特に Δf が 0.5 mm の条件では 5.9 μm と粒成長が顕著である。Allibert は WC 粒子径 0.85 μm の WC-8wt.%Co 造粒粉を用いて 1450°C、8時間の条件で液相焼結を実施したところ、図7 (e) とほぼ同様の微細組織を得たことから⁹⁾、本研究におけるレーザディフォーカス Δf が 0.5 mm の条件ではこれよりもかなりの高温で造形されていることが判断できる。なお2層目に関しては、 Δf が 0 mm の条件では WC 相に加えて η 相等が形成されていたため、 Δf が 0.5 mm の条件のときの平均 WC 粒子径との比較はできなかった。

4. 考察

これまでの実験結果において重要な点を以下にまとめる。まず造形ビードの基材への接触角 α は、 Δf を 0 mm としたときよりも、 Δf を 0.5 mm としたときの方が小さかった。またレーザディフォーカス Δf を 0.5 mm としたときには Co ボンド材が完全に熔融し、WC 微粒子が造形層中に均一分散された微細組織が得られた。さらに WC 粒子の粒成長は Δf を 0.5 mm としたときの方が顕著であった。これらのすべての実験結果は、レーザディフォーカス Δf を 0.5 mm としたときには造形温度が上昇することを示唆している。

そこでレーザディフォーカス Δf を 0.5 mm としたときに、レーザによる粉末の造形温度が上昇することについて考えたい。図8はマルチレーザ LDED 方式におけるマルチレーザ集光位置を通過する粉末の様子を描いた概略図であり、(a) はレーザディフォーカス Δf が 0 mm の場合、(b) は Δf が 0.5 mm の場合を描いている⁸⁾。レーザスポット径は 0.3 mm、また使用した装置において向かい合う2本のレーザのなす角は 40° であることから、マルチレーザが集光している部分の基材垂直方向距離 L は、 Δf が 0 mm の場合では約 0.412 mm、また Δf が 0.5 mm の場合では約 0.824 mm となる。したがって Δf が 0.5 mm の場合の方がマルチレーザの集光部を通過している時間は長くなるため、粉末に与えられるレーザ熱量は多くなる。

図8 (c) はノズルから供給された粉末の速度分布のシミュレーション結果である⁸⁾。粉末の流体シミュレーション解析は、Ar ガス供給量、ノズル径、および粉末供給量等を考慮して SCRYU/Tetra ソフトウェアを用いて行った。図8 (c) 中のノズルから 4.0 mm 下方に離れた位置が、図8 (a) および (b) におけるマルチレーザ集光部の入口位置に対応する。この結果からマルチレーザ集光部を通過している粉末の平均速度は、 Δf が 0 mm の場合で約 19 m/s、また Δf が 0.5 mm の場合で約 18 m/s と見積もられた。従って粉末がマルチレーザ集光部を通過している時間 t は、 Δf が 0 mm の場合で約 2.2×10^{-5} s、また Δf が 0.5 mm の場合で約 4.5×10^{-5} s となる。ここでマルチレーザ集光部を通過した粒子の温度 T は、以下の式で表される¹⁰⁾。

$$\pi r_p^2 P \alpha_L t = (4/3) \pi r_p^3 \rho [C_p (T - T_a) + \Delta H_m] \quad (1)$$

ここで r_p : 粒子半径、 P : レーザ出力、 α_L : 粒子のレーザ吸収率、 ρ : 粒子の質量密度、 C_p : 定圧比熱容量、 T : 粒子のマルチレーザ集光部出口での温度、 T_a : 室温、 ΔH_m : 融解潜熱である。この (1) 式を用いて、マルチレーザ集光部を通過した粒子の温度 T を見積もったところ、 Δf が 0 mm の

場合で約 980 °C, また Δf が 0.5 mm の場合で約 2050 °C となった. なお計算に使用した種々の上記パラメータの値に関しては, 参考文献 8 を参照されたい. Co の融点は 1495 °C であるから, Δf が 0 mm の場合では WC-12wt.%Co 造粒粉は Co ボンド材が溶融することなく熔融池に投入されたと判断される. 一方 Δf が 0.5 mm の場合では, WC-12wt.%Co 造粒粉の Co ボンド材はマルチレーザ集光部を通過中に溶融され, 溶射のように基材上に造形されたと判断される. 実際, 図 6 (b) の 2 層目では WC 微粒子が均一分散された微細組織が得られたとともに, また 1 層目と 2 層目の層境界は平坦になっており, 熔融池を形成した様子が見られなかった. さらに EDX 分析の結果, 基材元素の混入も低減できることが明らかにされている⁸⁾. 以上より, WC-12wt.%Co 造粒粉中の Co ボンド材が溶融する最適なレーザ加工条件を選択することで, 微細な WC 微粒子が均一分散された微細組織を有する単位造形層を形成できることが明らかにされた.

5. 結論

本研究課題では, レーザ指向性エネルギー堆積法 (LDED) とセラミックス微粒子を金属ボンド材で造粒焼結した造粒粉を用いて, 単位造形層厚さよりも微細なセラミックス微粒子が均一分散された金属基複合材料の造形層を得るための加工方法を検討した. マルチレーザ式 LDED 装置のレーザ集光位置を基材上方に設定し, 造粒粉中の金属ボンド材が溶融する最適なレーザ加工条件を選択することで, 微細なセラミックス微粒子が均一分散された組織を有する単位造形層の形成を実現した.

謝 辞

本研究は公益財団法人天田財団 2018 年度奨励研究助成 (若手研究者) (AF-2018237-C2) によって実施された. ここに謝意を表す.

参考文献

- 1) D. Bartkowski, A. Bartkowska, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 64 (2017) 20–26.
- 2) B. Kieback, A. Neubrand, H. Riedel, Mater. Sci. Eng. A, 362 (2003) 81–105.
- 3) T. Kunimine, R. Miyazaki, Y. Yamashita, Y. Funada, Y. Sato, M. Tsukamoto, Mater. Sci. Forum, 941 (2018) 1645–1650.
- 4) Y. Yamashita, Y. Funada, T. Kunimine, Y. Sato, M. Tsukamoto, Mater. Sci. Forum, 1016 (2021) 1676–1681.
- 5) 小泉雄一郎, 千葉晶彦, 野村直之, 中野貴由, まてりあ, 56 (2017) 686–690.
- 6) K. Asano, M. Tsukamoto, Y. Sechi, Y. Sato, S.-I. Masuno, R. Higashino, T. Hara, M. Sengoku, M. Yoshida, Opt. Laser Technol., 107 (2018) 291–296.
- 7) M. Renderos, F. Giro, A. Lamikiz, A. Torregaray, N. Saintier, Phys. Procedia, 83 (2016) 769–777.
- 8) T. Kunimine, R. Miyazaki, Y. Yamashita, Y. Funada, Sci. Rep., 10 (2020) 8975, 1–11.
- 9) C.H. Allibert, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 19 (2001) 53–61.
- 10) H. Gedda, A. Kaplan, J. Powell, Metall. Mater. Trans. B, 36B (2005) 683–689.