

55 炭化タングステン-コバルト溶射皮膜の 摩耗特性に及ぼす炭化物粒径の影響

材料加工部 *楊 巧勤, 千田 哲也
大阪大学 大森 明

1. はじめに

炭化タングステン粒子をバインダーであるコバルト中に分散させたサーメット (WC-Co) は、耐摩耗性の優れた材料として知られる。とくに、溶射法により作製された WC-Co 皮膜は、鉄鋼の圧延ロール等の大型部材に応用されており、船用機器の耐摩耗部材への適用も期待される。WC-Co 材料は製法により微細構造が大きく変化することが知られており[1-3], WC-Co の溶射皮膜の微細構造分析 (characterization) が精力的に実施されてきた。

溶射皮膜に関しては、WC-Co 粉末の組成・製法、溶射方法と溶射条件、後処理等と皮膜の微細構造の関係が調べられており、摩耗特性との関係も議論されている。そのなかで、WC 粒径がひとつの重要な因子であると考えられ、焼結体では WC 粒子の粒径の影響が調べられているが[4], 溶射粉末の WC 粒径の影響の研究は少ない[5-7]。そこで、本研究では、WC 粒径の異なる粉末を用いて溶射皮膜を作製し、その微細構造分析と摩耗特性評価を行い、WC 粒径の効果を考察した。

2. 実験方法

溶射粉末として、表 1 に示す 3 水準の粒径の WC 粒子と 12mass% の Co からなる凝集 (agglomerated) 粉末を用いた。溶射粉末の粒径はすべて 15~63 μm の範囲であり 3 水準とも同一とした。本報告の中では、粉末及び皮膜を粒径の小さい順に F (fine), M (medium), C (coarse) とよぶことにする。

溶射は、アセチレンとプロピレン混合ガスを燃料とする高速フレイム溶射 (Jet Kote) により、

表 2 に示す条件で行った。25×25×4.4(mm)の軟鋼 (SS400) 基材上に膜厚 400 μm 程度の皮膜を形成し、摩耗試験には表面研磨により仕上げた膜厚 300 μm 程度の試料を用いた。粉末及び皮膜の分析は、X 線回折、走査電子顕微鏡 (SEM)、ビッカース微小硬度計等により行った。

摩耗試験は、図 1 に示す回転すべり式摩耗試験装置[8]を用いた。焼結アルミナ試験片 (図 1(b) に示すリング状試験片) を相手材として、荷重 107 N~321 N (面圧 0.4~1.2 MPa), しゅう動速度 0.2 m/s, しゅう動距離 1000 m で試験を行い、比摩耗量 ($\text{mm}^3/(\text{Nm})$) を求めた。

表 1 WC-Co 粉末の組成・粒径

		F	M	C
Composition (mass%)	WC	88		
	Co	12		
Particle size	μm	15 - 63		
Carbide size	μm	1.20-1.79	3.00-4.19	7.5-12.0
Density	g/cm^3	3.6	3.7	3.8

表 2 溶射条件

Oxygen	0.54 MPa
	290 L/min
Fuel gas	0.34 MPa
	55 L/min
Powder carrier gas (N_2)	0.20 MPa
Length of nozzle	152 mm
Spray distance	150 mm
Traverse speed of gun	6 mm/s

表 3 WC-Co 皮膜の特性

		F	M	C
Carbide size range (μm)		0.1 ~ 2.0	0.2 ~ 4.1	0.5 ~ 8.6
Mean carbide size (μm)		0.82	1.42	2.81
Half-value width of the main peak of WC (degree)	Powder	0.18	0.16	0.14
	Coating	0.2	0.18	0.16
Ratio of main peak height (%)	W ₂ C/WC	3.4	1.8	0.3
	W/WC	2.2	0.6	0
Hardness (surface) (GPa)	Load 2.94 N	4.01±0.96	4.64±0.99	5.25±0.93
Hardness (cross section) (GPa)	Load 4.90 N	5.38±0.69	6.10±0.75	6.29±0.70

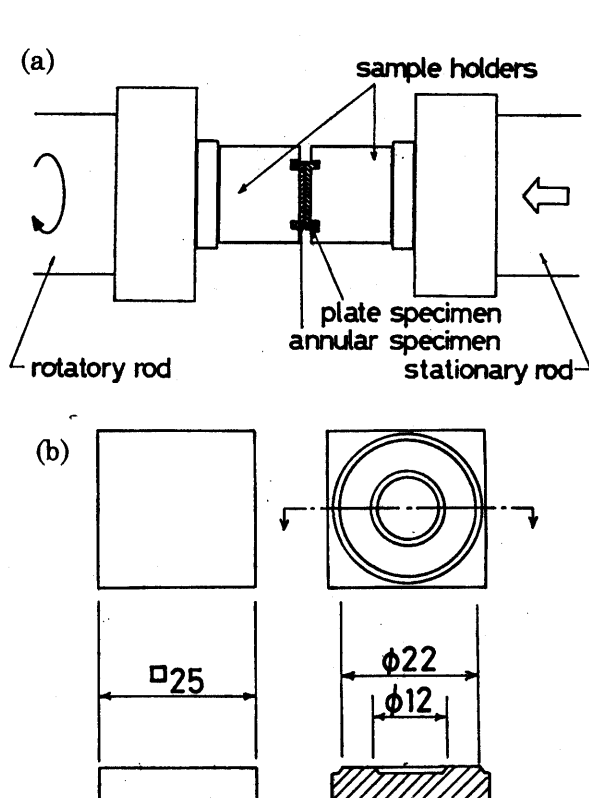


図 1 摩擦摩耗試験装置；(a) 装置主要部，
(b) 試験片形状。

3. 結果と考察

3. 1 皮膜の分析

図 2 に粉末と溶射皮膜の X 線回折分析結果を示す。粉末には WC と Co のピークのみが同定され、ピーク幅は WC 粒径が小さい場合にやや広がっていた。皮膜表面の分析では WC の分解により生じた W₂C 及び W が同定され、それは、表 3 に WC の最大ピークに対する比として示す

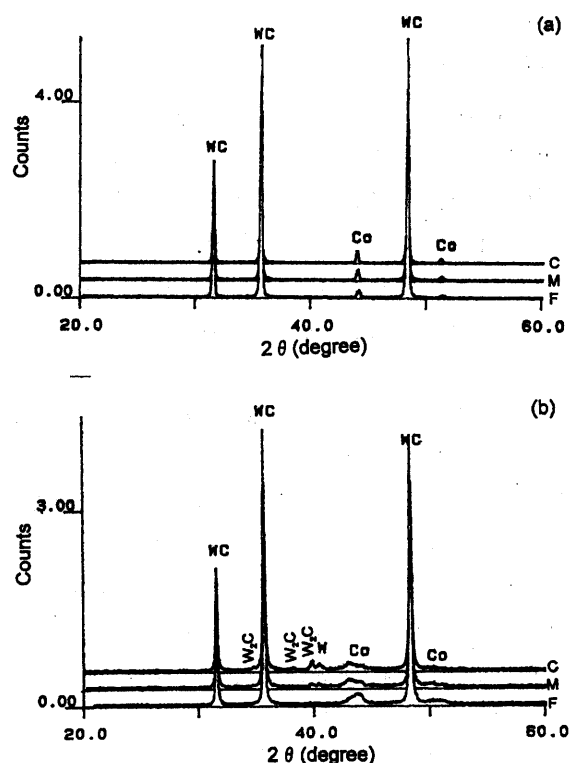


図 2 X 線回折分析結果；(a) 溶射粉末，
(b) 溶射皮膜表面。

ように、粒径が小さいほどピーク強度が高かった。また、Co のピークは広がっており、一部アモルファス化していることが示唆される[9]。しかし、これらの反応生成物は文献に報告されるもの[3,10]より少なく、溶射中の熱分解や酸化の少ない皮膜であった。皮膜断面写真から測定した皮膜中の WC 粒径は粉末のものより小さいが、その相対関係は同じく F から C へ順に大きくなり、平均値は 0.8 μm (F) ~ 2.8 μm (C) であった。

皮膜のビッカース微小硬度測定結果を表 3 に

合わせて示す。硬度は WC 粒径が小さいほど低い。多結晶材料では一般に結晶粒径が小さいほど硬度は高く、WC-Co 焼結体で測定された結果も WC 粒径が小さいほど高硬度であったとされる[11]。また、硬度の値は文献[5,10,12]に報告されるものより低い。これは粒子間の結合力が弱いことを示唆している。これらの結果から、今回の溶射では、粉末への入熱量がやや少なく、粒子間の結合はやや弱い、分解・反応は低く抑えられた皮膜になっていると推測される。

3. 2 摩耗試験

表 4 に測定された摩擦係数を示す。摩擦係数は荷重及び WC 粒径に対して明確な依存はなく、ほぼ同じ値であった。WC の分解により生じたカーボンが潤滑効果を示すという報告[13]もあるが、この試験では 0.6~0.8 というセラミックス系材料で通常に測定される値の範囲であった。

図 3 は、比摩耗量と皮膜中の WC 粒径との関係を示す。比摩耗量はいずれも $10^{-6}\text{mm}^3/(\text{Nm})$ の

表 4 摩擦係数の測定結果

Contact pressure	Friction coefficient		
	F	M	C
0.4 MPa	0.58±0.06	0.71±0.06	0.55±0.05
0.8 MPa	0.69±0.09	0.73±0.05	0.64±0.09
1.2 MPa	0.78±0.06	0.73±0.05	0.71±0.03

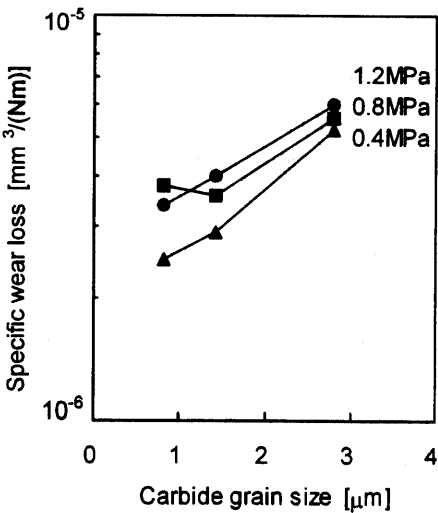


図 3 WC-Co 溶射皮膜の比摩耗量への WC 粒径の影響

オーダーにあり、比摩耗量は WC 粒径が大きくなるほど増大した。この傾向は焼結体に関する報告[4]とは一致したが、溶射皮膜の報告[5,7]とは異なった。また、同一の装置を用いて行われた過去の結果[10]より 1 桁程度低い値であり、無潤滑のしゅう動摩耗試験としては低い値であった。セラミックスの一般的な値である $10^{-3} \sim 10^{-6}\text{mm}^3/(\text{Nm})$ と比較しても低いことから、何らかの潤滑機構が働いていることが推測される。

図 4 に摩擦面の断面走査電子顕微鏡 (SEM) 写真 (反射電子像) を示す。明るい領域が高密度の WC 粒子を表す。摩擦面には厚さ数 μm の表面層 (いわゆるトライボ皮膜) が形成されている。摩擦面及び摩耗粉の X 線回折分析結果を図 5 に示す。摩耗粉の成分はおもに WC であり、またアルミナ側の摩耗量はきわめて低かったことから、WC 粒子の破壊と引き抜きがおもな摩耗機構であることが推測される。アルミナ表面には WC が、WC-Co 皮膜表面にはアルミナがそれぞれ移着しているが、前者の方がより多かった。すなわち、アルミナ表面の WC-Co の移着膜と WC-Co 溶射皮膜が、脱落した WC 粒子を含む表面層を介して摩擦していることが示唆され、この表面層及び介在粒子が何らかの潤滑機構を示すことが想定される。

これらの観察及び粒径依存性から、以下のような摩耗メカニズムが推定される。まず、初期の接触によりバインダーの Co が引き抜かれ、WC 粒子が掘り起こされる。これらは、摩擦面で細粒化され摩擦面に移着して表面層 (トライボ皮膜) を形成する。また、摩耗粉として摩擦

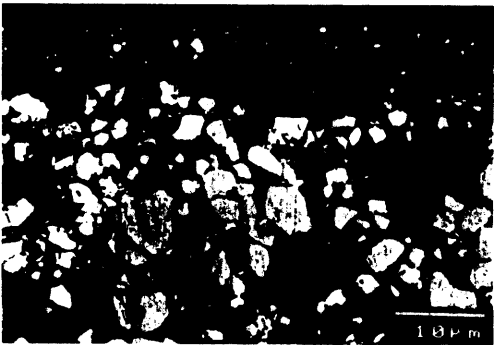


図 4 摩擦面近傍の断面 SEM 写真 (反射電子像、皮膜 C、面圧 1.2MPa)

面に介在する WC 粒子は、一種の研磨材としてさらに皮膜中の WC 粒子を掘り起こし、摩耗を進行させる。このとき、研磨剤としての WC 粒子が粗大であれば摩耗量が増大することが、図 3 に示す粒径依存性の一つの要因と考えられる。

WC 粒径が小さいほど比摩耗量が増大する結果も報告されている[5,7]が、そこでは WC の分解が本研究よりもかなり多く、とくに細粒の場合に W_2C や η 相 (Co_3W_3C 等) がより多く生成するため、硬度が増大するとともに脆性的なき裂による摩耗が激しいものと考えられている。このことは、WC の分解が多いほど耐摩耗性が低下するという報告[14]からも裏付けられる。

本研究の皮膜はこのような分解が抑制されており、これは硬度が低いこととあわせて考えると、皮膜形成時の溶射粉末への入熱量が少なかったことが示唆されるが、逆に反応生成物の影響が少なく WC 粒径の効果が直接あらわれていると考えられる。

4. まとめ

炭化タングステン-コバルト (WC-Co) 溶射皮膜の耐摩耗性を調べ、WC 粒径の効果を考察した。粉末の WC 粒径が小さいほど、WC の分解生成物が多く含まれるが、焼結アルミナとのしゅう動摩耗試験では比摩耗量が減少した。こ

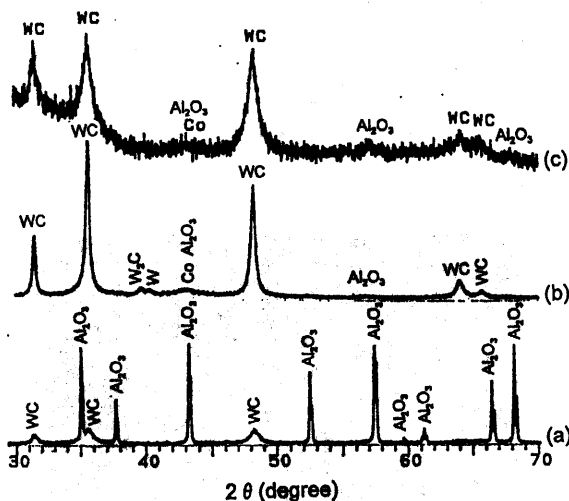


図 5 摩擦面及び摩耗粉の X 線回折結果(皮膜 M, 面圧 1.2MPa) ; (a) アルミナ試験片表面, (b) WC-Co 皮膜表面, (c) 摩耗粉。

れらから、WC の分解が比較的抑制されたため、脆性的なマイクロ破壊による摩耗が起きにくく、優れた耐摩耗性を示したことが、及び摩耗粉に含まれる WC 粒子による皮膜の摩耗が粒径が小さいほど起きにくいことが推測された。

謝辞 本研究は、著者の一人(楊)が STA フェローシップにより海上技術安全研究所(船舶技術研究所)に滞在中に行われた。また、溶射皮膜の作製には永山力人氏の、SEM 観察及び X 線回折では古谷典子氏のご協力を得た。

参考文献

- [1] M.E. Vinayo, F. Kassabji, J. Guyonnet and P. Fauchais, *J. Vac. Sci. Tech.*, A 3 [6] 2483 (1985).
- [2] V. Ramnath and N. Jayaraman, *J. Mat. Sci. Lett.*, 6 (1987) 1414-1418.
- [3] C.-J. Li, A. Ohmori and Y. harada, *J. Mat. Sci.*, 31 (1996) 785-794.
- [4] D.G.F. O'Quigley, S.Luyckx, M.N.James, *Int. J.Refract. Met. Mater.* 15, (1997) 73-79.
- [5] S.Usmani, S.Sampath, D.L.Houck and D.Lee, *Tribol. Trans.*, 40 [3] (1997) 470-478.
- [6] J. Berget, E. Bardal and T. Rogne, *Surf. Modif. Tech.*, 11 (1998) 501-515
- [7] 中村良三, 熊丸博樹, 馬越幹男, 皆良田征夫, 田中俊明, 溶射, 36 (1999) 151-157.
- [8] 千田哲也, 高橋千織, 植松進, 天田重庚, 船舶技術研究所報告 28 (1991) 49-66
- [9] C.J. Li, A. Ohmori and Y. harada, *J. Therm. Spray Tech.*, 5 (1996) 69-73.
- [10] 千田哲也, 大森明, 高温学会誌, 19 (1993) 325-334.
- [11] J.G.Baldoni, S.F.Wayne and S.-T.Buljan, *ASLE Trans.*, 29 (1986) 347-352.
- [12] D.A.Stewart, P.H.Shipway and D.G.McCartney, *Wear*, 225-229 (1999) 789-798.
- [13] J. Lira Olivares and I.C. Grigorescu, *Surf. Coat. Tech.*, 331 (1987) 183-190.
- [14] K. Karprole and P. Vuoristo, *Thermal Spray: Practical Solutions for Engineering Problems*, (1996) 177-184.