

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05077

研究課題名(和文) レーザ粉体肉盛法による高硬度・高靱性WC/Co超微細傾斜機能複合材の創製技術開発

研究課題名(英文) Development of Fabrication Technology for Functionally Graded Ultrafine-WC/Co Composite Materials with High Hardness and Toughness by Laser Metal Deposition

研究代表者

國峯 崇裕 (KUNIMINE, Takahiro)

金沢大学・機械工学系・准教授

研究者番号：90612705

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：レーザ粉体肉盛法(Laser Metal Deposition: LMD) または別名ではレーザ指向性エネルギー堆積法(Laser Directed Energy Deposition: LDED)によって、タングステンカーバイド(WC)のナノ粒子をコーティングする技術を確立した。この技術を基にして、WCとコバルト(Co)から構成されるWC-Co超硬合金コーティング層中のWC粒子径が、基材側から表層にむけて段階的に微細化する粒子径傾斜構造のコーティングを可能にした。これによって表層部が高硬度、基材側が低から中硬度・高靱性となる傾斜機能材料をレーザ加工によってコーティングする方法を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、積層造形(Additive Manufacturing: AM)の一種であるLDEDによるWCナノ粒子のコーティング技術を確立し、コーティング層の表層部が高硬度(1770 HV程度)となる傾斜機能材料をレーザ加工によって得ることができた。LDEDでは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ができるため、金型や治具などを補修し、さらに本技術によって従来よりも高硬度に仕上げることが可能になる。コーティング層の傾斜機能化によって実用上の製品への適用範囲は大いに広がるとともに、製品の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期待できる。

研究成果の概要(英文)：A coating technology for tungsten carbide (WC) nanoparticles was established by the laser metal deposition (LMD), which was also named as the laser directed energy deposition (LDED). Based on this technology, coating of particle-size graded structures of WC-Co cemented carbides were realized in which the diameters of WC particles gradually decreased from the substrate side to the surface side. Consequently, a coating method of functionally graded materials with high hardness on the surface side and low to medium hardness and high toughness on the substrate side was established by laser processing.

研究分野：材料工学，金属基複合材料，材料組織制御

キーワード：レーザ粉体肉盛法 指向性エネルギー堆積法 付加製造法 マルチレーザ WC-Co超硬合金 ナノ粒子 傾斜機能材料 組織制御

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

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。WC-Co 超硬合金の組織を微細化すれば、その硬度はさらに向上する。ナノ粒子を焼結することによって作製したナノ結晶粒組織を有する WC-Co 超硬合金の硬度は、約 1900 HV に達する¹。一方、近年では積層造形 (Additive Manufacturing: AM) による WC-Co 超硬合金の積層造形に関する研究が盛んに行われているが、基本的には AM は溶融プロセスであり、その積層造形材の微細組織は粗大化しやすい傾向にある²。AM における WC 粒子の微細組織制御法が確立できれば、上記のように積層造形材の硬度をさらに向上させることができるため、金型や切削工具などに補修やコーティングの目的で積層造形した WC-Co 超硬合金において、耐摩擦摩耗特性のさらなる向上が期待できる。

また、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ため、積層造形による傾斜機能材料の製造技術開発に新たな可能性が期待されている。

2. 研究の目的

本研究では、AM の一種であるレーザ粉末肉盛法 (Laser Metal Deposition: LMD)、または別名ではレーザ指向性エネルギー堆積法 (Laser Directed Energy Deposition: LDED) によって、WC-Co 超硬合金中の WC と Co の体積比が段階的に傾斜した傾斜機能複合材料を積層造形し、高硬度と高靱性を合わせ持つ材料のコーティング技術確立することを目指した。また、WC ナノ粒子を LDED で積層造形する方法を確立し、通常よりも微細な WC 粒子の微細組織制御を目指した。

微細な WC が Co 層に均一分散された積層造形を実現するための主要技術は、6 本のレーザを 1 点に集光可能なマルチレーザ式 LDED 装置³、2 種類以上の粉末を別々に制御するための粉末供給機、そして微細な WC 粒子を同装置で制御可能な 30 μm 程度の粒子に Co ボンド材で固めて加工した WC-Co 超硬合金造粒粉末である。従来材の WC 粒子径は 1 μm 程度であるが、本研究ではこれを WC 超微粒子 (100nm~1 μm) や WC ナノ粒子 (1~100nm) にダウンサイズし、基本単位造形層のさらなる硬化と薄化を試み、バイモーダル分布等の WC 粒子径分布の制御も考慮して表層部を高硬度、内部を中硬度・高靱性とした割れの無い機能構造をレーザ加工で実現することを目指した。また、ナノ粒子の造形プロセスの実現を基にして、WC-Co 超硬合金コーティング層中の WC 粒子径が、基材側から表層にむけて段階的に微細化する粒子径傾斜構造のコーティングの実現も目指した。

3. 研究の方法

供試粉末として一次粒子径 0.05~0.08 μm の WC ナノ粒子を用いた。この WC ナノ粒子を Co と造粒焼結することで、平均粒子径約 30 μm の WC-12wt.%Co 造粒粉末を作製した (図 1)。造粒焼結時に WC ナノ粒子の粗大化が生じたため、造粒粉中の WC 粒子の平均粒径は 0.20 μm であった。比較材として、WC 公称平均一次粒子径 0.7 μm 、1 μm 、6 μm を有する WC-12wt.%Co 造粒粉末 (平均粒子径約 30 μm) を用いた。基材として SKH51 を使い、積層造形にはマルチビーム式 LDED 装置を使用した。まず単一ビードによる造形実験を種々のレーザ加工条件で実施した。単一ビードの積層造形では、WC 平均粒径 0.20 μm の造粒粉末を使用した。各条件でそれぞれ 3 本のビードを積層造形し、試料をレーザ掃引方向垂直に切断した後断面を SEM で観察した。試料表面および断面の組織観察を行うことで、面積層造形に最適な条件の決定を行った。

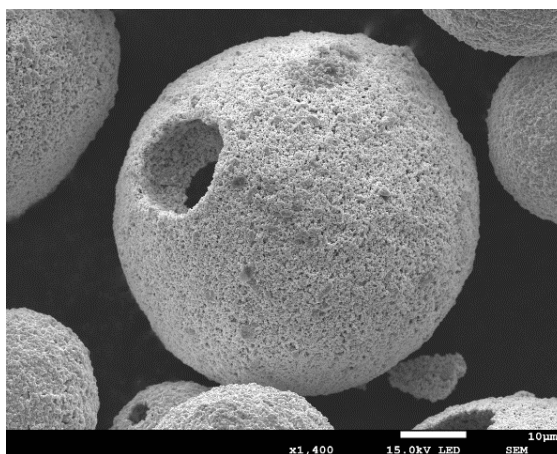


図 1. 一次粒子径 0.05~0.08 μm の WC ナノ粒子を使用して作製した WC-12wt.%Co 造粒粉末 (平均粒子径約 30 μm)。

最適化した面積層条件で、面の積層造形を行った。積層数は 6 層とし、異なる WC 粒子径の造粒粉末を積層造形した際の微細組織と機械的性質を比較するために、WC 平均一次粒子径 0.20 μm 、0.7 μm 、1 μm 、6 μm の WC-12wt.%Co 造粒

粉末を使用した。積層造形材を試料中央で切断し、断面の SEM 観察およびビッカース微小硬度試験を行った。

面積層造形の実験結果に基づいて、種々の WC と Co の組成比の層から構成される傾斜機能材料の積層造形や、種々の WC 粒子径の層から構成される粒子径傾斜構造 WC-Co 超硬合金を積層造形した。

4. 研究成果

(1) マルチレーザの焦点位置の変化による組織制御

基材上にマルチレーザ式 LDED 装置によって種々の WC 粒子径からなる WC-12mass%Co 造粒粉を造形した。Multi-beam LDED のレーザ加工条件の 1 つとしてレーザ集光位置(図 2)を変化させ、これが造形層の微細組織に及ぼす影響を調べた。レーザ集光位置を基材上の 0 mm, または基材上方に 0.5 mm オーバーフォーカスした 2 条件について造形した。走査型電子顕微鏡を用いて造形層の微細組織を観察し、レーザ加工後の WC 粒子径を測定した。造形層の WC 粒子径は、粉末時の WC 一次粒子径よりも大きく、レーザ加工による WC の粒成長が確認された。WC-Co 造粒粉中の WC 一次粒子径によって、造形層の微細組織及び硬度は大きく変化し、小さなサイズの WC 一次粒子を用いると、より高い硬度を持つ WC-Co 造形層を造形できた。今回の条件では、硬度は 1300 HV~1650 HV の範囲で変化した。またレーザ集光位置がジャストフォーカス(基材上の 0 mm)の場合は、粉末の上昇温度がオーバーフォーカスの場合よりも低くなり、WC の粒成長が抑制された²。造形層の硬度は WC 粒子径だけでなく、レーザ加工条件(レーザ集光位置等)の変化に伴う脆性相の形成等による造形部微細組織変化に大きく影響を受けることが示された。WC 粒子径及び脆性相の形成は粉末に与えられるレーザによる加工熱量を変化させることで制御できることが明らかにされた。

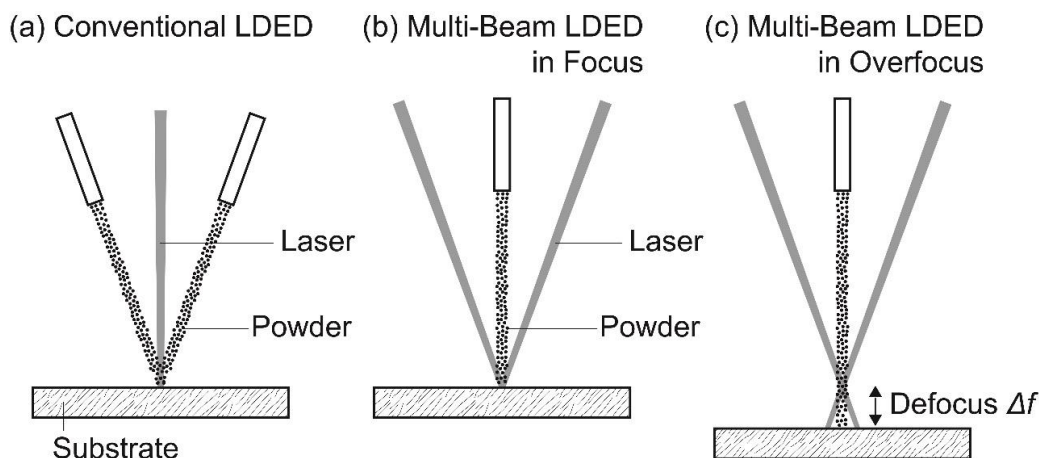


図 2. (a) 従来型の LDED 方式の模式図, (b) マルチレーザ LDED 方式でレーザ集光位置を基材表面に合わせた場合の模式図, (c) マルチレーザ LDED 方式でレーザ集光位置を基材上方にオーバーフォーカスした場合の模式図²。

(2) 造粒粉を利用した WC ナノ粒子のレーザ加工による積層造形

マルチレーザ式 LDED 装置によって WC ナノ粒子の積層造形を試み、その微細組織と機械的性質の関係について調べた。供試材として一次粒子径 50-80 nm の WC ナノ粒子を用いた。この WC ナノ粒子を Co と造粒焼結することで、平均粒子径約 30 μm の WC-12wt.%Co 造粒粉末を作製した。基材上にマルチレーザ式 LDED 装置によって上記の WC-12mass%Co 造粒粉を積層造形した。Multi-beam LDED のレーザ加工条件の 1 つとしてレーザ集光位置を変化させ、これが造形層の微細組織に及ぼす影響を調べた。レーザ焦点位置を基材上の 0 mm, または基材上方に 0.5 mm オーバーフォーカスした 2 条件について造形した(図 2)。またレーザ出力やレーザ掃引速度も変化させ、微細組織制御に最適なレーザ加工条件を決定した。最適化した積層条件で、面の積層造形を行った。積層数は 6 層とした。走査型電子顕微鏡を用いて造形層の断面微細組織観察を行い、またこれらの観察領域に対応したビッカース硬度を測定したところ、中層域では顕著な粒成長が確認され、粒成長による WC 粒子の粗大化に伴い、硬さが約 1470-1570 HV と比較的低くなっていた。上層域では、粒成長はそれほど進行しておらず、WC 超微細粒組織となっており、硬さが約 1560-1770 HV と高硬度を示した。結果として積層材の中層域から上層域まで WC 粒子径が段階的に小さくなり、硬度が段階的に高くなった傾斜構造が得られた。以上の様に、LDED による積層造形プロセスにおいて、WC ナノ粒子を用いることによって、最大で約 1770 HV の硬度を示す組織の微細化を達成した。この値はナノ粒子の焼結によって得られた 1900 HV には及ばないものの、それに順ずる硬度である。

(3) マルチレーザ式 LDED 装置による種々の傾斜機能材料の積層造形

上記の実験で得られたレーザ加工条件に関する知見を基にして、マルチレーザ式 LDED 装置によって、WC と Co から構成される WC-Co 超硬合金中の WC 粒子径が試料の表層にむけて段階的に変化する粒子径傾斜構造や、WC 含有量が段階的に変化する組成傾斜構造などの様々な傾斜構造を積層造形した。粒子径傾斜構造の積層造形時には、供試材として WC 一次粒子径 50-80 ナノメートルの WC ナノ粒子や、WC 一次粒子径 6 マイクロメートルの WC 粒子等をそれぞれ用いて作製した平均粒子径約 30 マイクロメートルの WC-12mass%Co 造粒粉末を使用した (図 1)。マルチレーザ式 LDED 装置によって、上記の種々の WC 粒子径の WC-12mass%Co 造粒粉末を基材上に積層造形した。基材直上には WC 一次粒子径 6 マイクロメートルの造粒粉末を積層し、また上層には WC ナノ粒子を積層造形することで粒子径傾斜構造を実現した。これによって試料の表層部が高硬度、内部が中硬度・高靱性となる傾斜機能材料が作製できた。また、組成傾斜構造の積層造形時には、WC 造粒粉末と金属粉末を様々な割合で混合したものを積層造形することで試料を作製した。基材直上では WC 含有量を低くし、上層に向かうにつれて徐々に WC 含有量が高くなる傾向にし、最上層には WC 造粒粉末のみを積層造形して組成傾斜構造の WC-Co 超硬合金を得た。これによって試料の表層部が高硬度、内部が低から中硬度・高靱性となる傾斜機能材料を作製することができた。積層造形中に生じる亀裂の発生をアコースティック・エミッションによって評価するシステムを構築し、実際に評価を行った⁴。

<引用文献>

- ①T.A. Fabijanić, Ž. Alar, J. Pötschke: Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 50 (2015) 126-132.
- ②T. Kunimine, R. Miyazaki, Y. Yamashita, Y. Funada: Sci. Rep., 10 (2020) 8975, 1-11.
- ③K. Asano, M. Tsukamoto, Y. Sechi, Y. Sato, S. Masuno, R. Higashino, T. Hara, M. Sengoku, M. Yoshida: Opt. Laser Technol., 107 (2018) 291-296.
- ④Y. Yamashita, Y. Funada, T. Kunimine, Y. Sato, M. Tsukamoto: Mater. Sci. Forum, 1016 (2021) 1676-1681.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yorihiro Yamashita, Yoshinori Funada, Takahiro Kunimine, Yuji Sato and Masahiro Tsukamoto	4. 巻 1016
2. 論文標題 Formation of Cemented Tungsten Carbide Layer with Compositional Gradient Processed by Directed Energy Deposition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Science Forum	6. 最初と最後の頁 1676-1681
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4028/www.scientific.net/MSF.1016.1676	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takahiro Kunimine	4. 巻 2020
2. 論文標題 Controlling Microstructure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Impact	6. 最初と最後の頁 46-47
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.21820/23987073.2020.1.46	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Takahiro Kunimine, Ryusei Miyazaki, Yorihiro Yamashita, and Yoshinori Funada	4. 巻 10
2. 論文標題 Effects of Laser-Beam Defocus on Microstructural Features of Compositionally Graded WC/Co-Alloy Composites Additively Manufactured by Multi-Beam Laser Directed Energy Deposition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 8975
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-020-65429-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Yorihiro Yamashita, Takahiro Kunimine, Yoshinori Funada, Yuji Sato, and Masahiro Tsukamoto
2. 発表標題 Effects of Laser Irradiation Conditions on WC Particle Size and Hardness of WC-Co Cemented Carbide Processed by Directed Energy Deposition
3. 学会等名 The 4th Smart Laser Processing Conference (SLPC2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kaito Nakagawa, Tatsuya Sakurai, Yorihiro Yamashita, and Takahiro Kunimine
2. 発表標題 Microstructures and Mechanical Properties of CrMnFeCoNi Multicomponent Alloys Additively Manufactured by Multi-Beam Laser DED
3. 学会等名 The 4th Smart Laser Processing Conference (SLPC2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 中川魁人, 桜井健也, 山下順広, 國峯崇裕
2. 発表標題 指向性エネルギー堆積法で積層造形したCrMnFeCoNiハイエントロピー合金の微細組織と力学的特性に及ぼすレーザー加工条件の影響
3. 学会等名 日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部 令和3年度支部連合講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山下順広, 舟田義則, 國峯崇裕, 佐藤雄二, 塚本雅裕
2. 発表標題 レーザー粉体肉盛法による傾斜組成超硬合金の形成技術開発
3. 学会等名 レーザー学会 第556回研究会「次世代レーザー加工」
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中川魁人, 桜井健也, 山下順広, 國峯崇裕
2. 発表標題 マルチビームレーザー型指向性エネルギー堆積法で積層造形したCrMnFeCoNiハイエントロピー合金の微細組織と機械的性質
3. 学会等名 日本金属学会 2021年(第169回)秋期講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Kunimine, R. Miyazaki, Y. Yamashita and Y. Funada
2. 発表標題 Controlling the Microstructure and Properties of Compositionally Graded Metal-Matrix Composites by Laser Directed Energy Deposition
3. 学会等名 Symposium on Bioinspired Design of Advanced Materials in Honor of the 75th Birthday of Prof. Minoru Taya (JISSE-16 Satellite Meeting) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Kunimine, R. Miyazaki, Y. Yamashita and Y. Funada
2. 発表標題 Effects of Laser-Beam Defocus on Microstructural Features of Compositionally Graded WC/Co Composites Additively Manufactured by Multi-Laser Metal Deposition
3. 学会等名 Materials Science & Technology (MS&T19) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 國峯 崇裕
2. 発表標題 変形・ひずみ計測システムを活用した積層造形品の特性評価について
3. 学会等名 金沢大学 第2回 金属AMシンポジウム 地域未来オープンイノベーション・プラットフォーム構築事業講演会 地域連携によるデジタルものづくり拠点の構築に向けて
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 宮崎 龍正、國峯 崇裕、山下 順広、舟田 義則
2. 発表標題 種々のWC一次粒子径を有するWC-12wt.%Co造粒粉のレーザクラディング
3. 学会等名 日本金属学会・日本鉄鋼協会北陸信越支部 令和元年度支部連合講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮崎 龍正、國峯崇裕、山下 順広、舟田 義則
2. 発表標題 WC-12wt.%Co造粒粉を用いてLMD法により造形したクラッド層の微細組織と硬度に及ぼすWC一次粒子径の影響
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 第124回講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 國峯 崇裕
2. 発表標題 レーザーによる金属基傾斜機能複合材料の積層造形
3. 学会等名 日本金属学会 若手研究グループ (No. 03) 集会 第3回若手研究グループ「多様な先端観察・測定法を用いた組織の定量と力学特性解析への適用」
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	山下 順広 (YAMASHITA Yorihiro) (60592607)	石川工業高等専門学校・機械工学科・准教授 (53301)	
研究 分担者	舟田 義則 (FUNADA Yoshinori) (80504729)	石川県工業試験場・機械金属部・副部長 (83303)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------