

COBARION の複合化による硬質肉盛り材料の開発*

園田 哲也**、桑嶋 孝幸**、久保 貴寛**、佐々木 雄大***

いわて発高付加価値コバルト合金「COBARION」は、高延性、高強度、高耐食性の優れた特徴を持つ材料である。本研究では、海水による腐食が課題とされる水産加工用刃物材料への適応を目的とし、プラズマ粉体肉盛り溶接法を用いて、COBARION と炭化物との複合化による硬質肉盛り材料の開発を行った。COBARION 粉末に B_4C 粉末をコーティングした複合粉末を用い、 B_4C の添加量を最適化することで、600Hv を超える硬さの肉盛り層を形成することに成功した。

キーワード：コバリオン、プラズマ粉体肉盛り、複合化、コバルト合金

Development of a hardfacing material using COBARION Matrix Composites

Testuya sonoda, Takayuki Kuwashima, Takahiro Kubo and Takehiro Sasaki

“COBARION”, which is an Iwate-sourced alloy based on cobalt, exhibits high ductility, mechanical strength, and corrosion resistance. To realize the usage of cutlery materials for seafood processing which contains a risk of damage due to exposure to seawater, a hardfacing material using COBARION matrix composites containing carbide was developed using plasma transfer arc (PTA) welding. By optimizing the added amount of B_4C , a hardfacing layer having a hardness of more than 600 Hv was successfully obtained using a COBARION matrix composite powder that is coated with B_4C .

Keywords : COBARION, PTA(Plasma Transfer Arc Welding), Composite, CCM alloy

1 緒言

いわて発高付加価値コバルト合金「COBARION」は、産学官連携の取組で株式会社エイワ(釜石市)により事業化された医療用生体材料 Co-Cr-Mo 合金(以下 CCM と表記)である。COBARION は、その高延性、高強度、高耐食性という特徴から、生体材料のみでなく一般産業用途への応用も大いに期待でき、ダイカスト用金型パーツや接合ツール等への応用が検討されている。

一方で高価な合金であるため、現行材料とのリプレイスを行う際、材料コストが大きなハードルとなることから、溶射法による表面処理での利用についても検討されている¹⁾。

本研究では、COBARION の海水に対する優れた耐食性に着目し、海水による腐食が課題とされている、水産加工用刃物材料としての適応を検討する。COBARION を刃物材料として適応するには、材料硬度が足りず、炭化物等との複合化による硬さの向上が必要となる。また前述のとおり、材料コストの課題もあり、この両課題を解決する手法として、プラズマ粉体肉盛り溶接(PTA: Plasma Transfer Arc)

法による硬質肉盛り材料の開発を行う。本手法により、必要な部位のみに肉盛り層を形成することで材料コストの低減を図ることの他、肉盛り材料に粉末を用いるため、炭化物、酸化物等との複合化も、容易に行うことが可能である。

以上の背景から本研究は、プラズマ粉体肉盛り溶接法を用い、刃物材料として必要となる硬さを満足する COBARION を母合金とした、硬質肉盛り材料の開発を目的としている。

2 実験方法

2-1 プラズマ粉体肉盛り溶接法

PTA 法の装置概略図を図 1 に示す。PTA 法とは移行型プラズマアークにより、基材表面を加熱溶融し、そこに金属やセラミックスおよびこれらの混合粉末を投入し、基材表面に 0.5mm～数 mm 程度の肉盛り層を形成する技術である。本研究では、PTA 装置 (NW-300ASR、日鐵溶接工業(株)製) のトーチを 6 軸多関節ロボットに取り付け、表 1 の条件で SUS304 基材上にウィービング動作により肉盛り層を形成した。

* 平成 28 年度 公募型共同研究事業

** 機能表面技術部

*** 株式会社エイワ

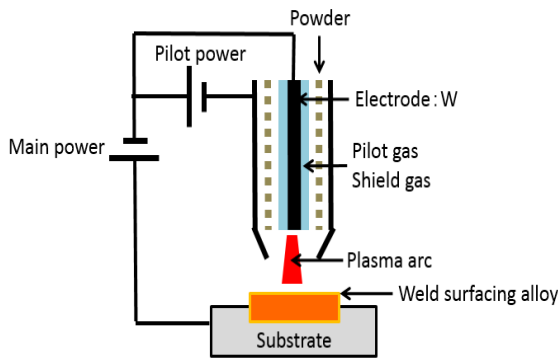


図1 プラズマ粉体肉盛り溶接概略図

表1 プラズマ粉体肉盛り溶接条件

パイロットガス流量(アルゴン)	1.5L/min
シールドガス流量(アルゴン)	20L/min
溶接電流	100A
溶接距離	約10mm
溶接速度	5cm/min

2-2 原料粉末

本研究で使用した粉末組成を表2に示す。CCM粉末を母合金とし、複合化材料として、 Cr_3C_2 、アセチレンカーボン(以下Cと表記)、 B_4C の3種類を選定し、表2に示す添加量の粉末を作製し試験に供した。 Cr_3C_2 については、CCM粉末と Cr_3C_2 粉

表2 原料粉末組成

母材料	複合化材料	添加量mass% (vol%)	添加方法
COBARION (LC)	Cr_3C_2	13~34%(15%~40%)	ブレンド
	C	0.5%~6%(2%~25%)	コーティング
	B_4C	0.5%~6%(1.7%~20%)	コーティング

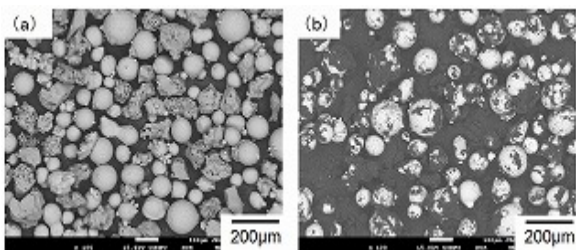


図2 粉末外観 (a) CCM-21mass%Cr3C2 混合粉末
(b) CCM-4mass%B₄C コーティング粉末

末をVブレンダーで約30分混合し原料粉末を作製した。C、および B_4C については、添加粉末を分散させたバインダー入り溶液中で、CCM粉末と混錬することで、母材両であるCCM粉末表面に添加粉末をコーティングする手法により作製した。各粉

末の代表的な粉末外観写真を図2に示す。

2-3 肉盛り層組織観察及び硬さ測定

精密切断機にて所定のサイズに切断した試料を埋込樹脂に包埋後、自動研磨機にて鏡面加工を行い、フィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザ(日本電子(株)製FE-EPMA、JXA-8530F)を用いてPTA肉盛り層の断面組織観察及び面分析を行った。肉盛り層の硬さは、鏡面研磨した試料を用い、断面方向の硬さをビッカース硬度計(株ミットヨ社製HM-221)を用い、試験力2kgf、保持時間10sの条件で5点測定して、それらの平均値で評価した。

2-4 耐食性評価

肉盛り層の耐食性は、電気化学測定による分極特性で評価した。分極曲線はSolartron社製のModulabを使用して測定した。測定にはPrinceton Applied Research社製のK0235型フラットセルを使用し、硬化層表面のみ電解液中に露出させて行った。図3に電気化学セルの概略図を示す。参照電極にはAg/AgCl電極を、対極にはPt電極を、試験液には3.4%NaCl溶液を、それぞれ使用し、電位掃引速度0.5 mV/sで、-1000mV~1000mVの範囲で分極曲線を測定した。

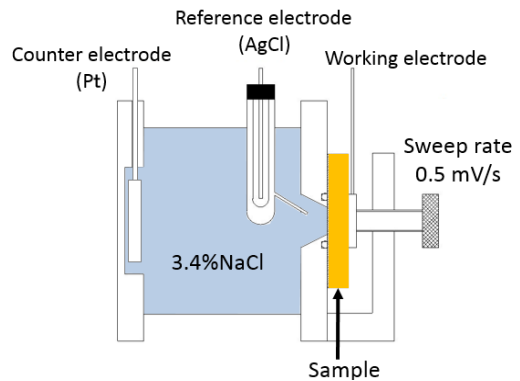


図3 電気化学セル概略図

3 結果及び考察

3-1 各種肉盛り材料の硬さ

3-1-1 Cr_3C_2 添加肉盛り層

図4にCCM粉末のみ及びCCM- Cr_3C_2 混合粉末により作製したPTA肉盛り材の硬さ測定結果を示す。一般的に刃物材料として使用されているSUS420の焼き入れ焼き戻し硬度は600Hv(HRC55)程度である。それに対しCCM粉末のみの肉盛り層硬さは

300Hv 以下であり、刃物材料として適応するには明らかに硬度不足であることがわかる。CCM-Cr₃C₂ 混合粉末の硬さを見ると、Cr₃C₂ 粉末の添加量増加に伴い硬さも増加し、混合比 21%以上で刃物材料として適応可能な 600Hv 以上の硬さを得られることがわかった。

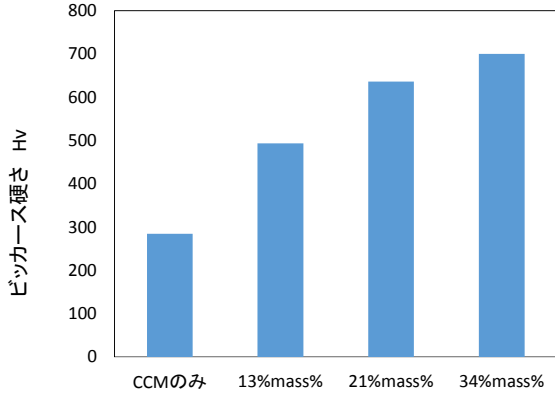


図 4 CCM-Cr₃C₂ 肉盛り層硬さ測定結果

図 5 に各混合粉末により作製した肉盛り層の断面組成像を示す。各組織ともに、炭化物と思われるコントラストの濃い部位が形成されていることがわかる。また、13mass%Cr₃C₂ では炭化物層がデンドライト状に形成されているのに対し、21mass%Cr₃C₂ 以上の組織では、塊状の炭化物層が分散した組織となっていることも判る。

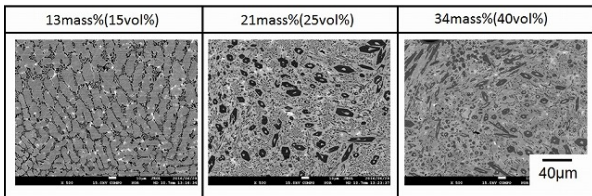


図 5 CCM-Cr₃C₂ 肉盛り層の断面組織組成像

図 6、7 に EPMA (Electron Probe Micro-analyzer) により分析した各肉盛り層の断面マッピング画像を示す。分析結果より 13mass%肉盛り組織中にみられたデンドライト組織は、Cr と Mo の複合炭化物層であるのに対し、21mass%以上の組織でみられた塊状の析出層は、Cr 炭化物であることがわかる。この炭化物層について X 線回折により分析した結果、Cr₇C₃ であることを確認した。

以上のことから、Cr₃C₂ の添加により作製する PTA 肉盛り層において、刃物材料としての硬さを満足する肉盛り層を得るためには、Cr 炭化物層を析出させる必要があり、そのためには 21mass%以上の Cr₃C₂ を添加する必要があることがわかった。一方で、得られた組織は大小サイズの異なる塊状

の Cr₇C₃ が偏析しており、比較的大きな炭化物の脱落が生じた場合、刃こぼれに繋がる可能性が懸念される。

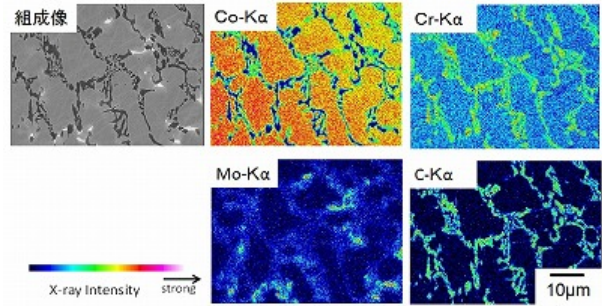


図 6 CCM-13mass%Cr₃C₂ 肉盛り層の断面マッピング画像

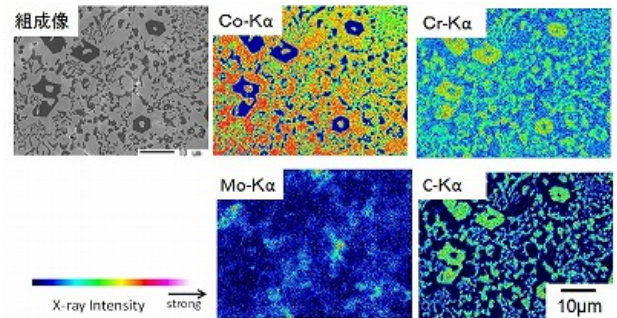


図 7 CCM-21mass%Cr₃C₂ 肉盛り層の断面マッピング画像

3-1-2 C・B₄C 添加肉盛り層

図 8 に C コーティング粉末により作製した肉盛り材硬さ測定結果を示す。C コーティング粉末 4% 混合において 580Hv と高い値を示したが、5%、6% 添加の粉末では硬さが低下しており、添加量と硬さの値に相関が見られない結果となった。この原因は明らかではないが、PTA プロセス中における C の飛散や、CCM 粉末へのコーティング過程での C の脱落等が考えられる。

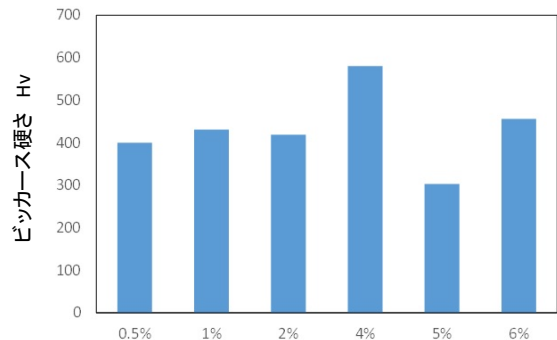


図 8 C コーティング粉末肉盛り材硬さ測定

図 9 に B₄C コーティング粉末により作製した肉盛り材硬さ測定結果を示す。図より添加量の増加に伴って硬さも増加していることがわかる。4%添加した肉盛り材の硬さは 637Hv であり目標とする

600Hv を超える硬さを得ることができる。また炭化物の添加量も Cr_3C_2 混合粉末に比べ少量の添加で目標とする硬さが得られることもわかる。

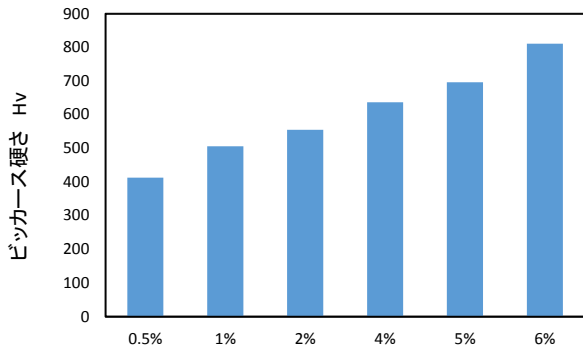


図9 B₄C コーティング粉末肉盛り材硬さ測定

図10にB₄Cコーティング粉末により作製した肉盛り層の断面組成像を示す。B₄C添加率の増加にともない、母材マトリックス中の炭化物と思われる析出層の面積率が増加しており、この析出層の増加が硬さの増加に寄与していると考えられる。

図11に、4mass%B₄Cを添加したPTA肉盛り層の

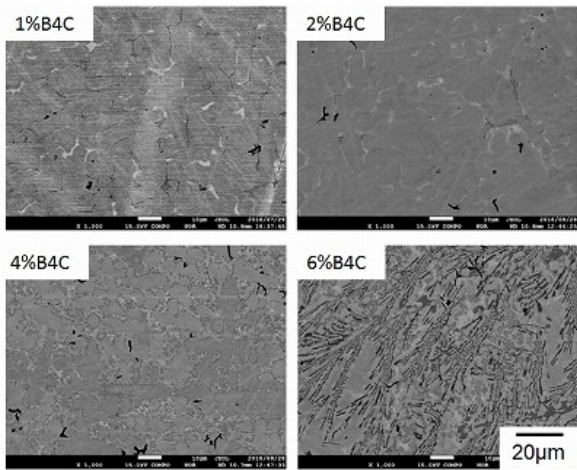


図10 B₄Cコーティング粉末加肉盛り層の断面組織

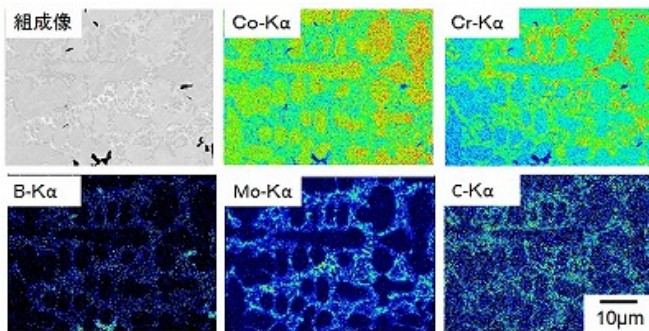


図11 4mass%B₄C添加肉盛り層の断面マッピング画像

断面マッピング画像を示す。図よりCr, B, Moの複合炭化物がデンドライト状に形成された組織であることがわかる。また Cr_3C_2 混合粉末を用いた肉盛り材の組織中に確認されたような塊状の炭化物の形成は認められず、炭化物が均一に分散された組織を得ることが出来た。

3-2 肉盛り材料の耐食性評価

図12に600Hvを超える硬さの肉盛り層が得られた肉盛り組成3種類と、比較材としてCCM板材、CCM単独のPTA肉盛り材、及びSUS304板材のそれぞれの分極曲線を示す。評価材料全てにおいて不動態化領域が確認され、またCCM板材の不動態保持電流密度が最も小さいことがわかる。材料組成は同様でも、PTA処理により作製したCCM材料は板材に比べ不動態保持電流密度が低下することもわかった。これは、溶液中でイオン化し易いこと、すなわち耐食性の低下を意味するものであるが、耐食材料として知られているSUS304と比較すると、不動態化領域が格段に広く、耐食性に優れた材料であることがわかる。

次にCCM単独のPTA肉盛り材と、炭化物を添加した肉盛り材を比較すると、21% Cr_3C_2 及び4%B₄Cにおいては不動態化を保持する電位領域はほぼ同様で、0.8V付近まで不動態化を維持しているが、5%B₄C肉盛り材は、0.3V付近で過不動態領域に入り電流値が急激に増加していることがわ

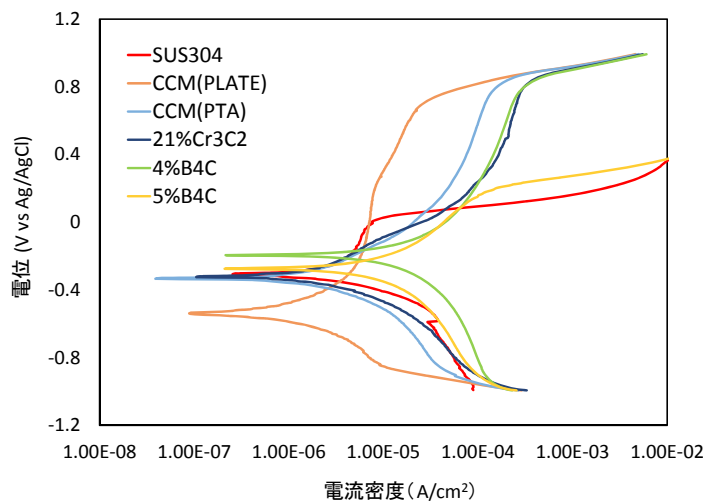


図12 各種肉盛り材及び比較材の分極曲線測定結果

かる。B₄Cの添加量を増やすことで硬さは向上するが、4%が上限であり、それ以上の添加は耐食性を大きく低下させる可能性があることがわかった。それに対し、 Cr_3C_2 を添加した肉盛り材は、B₄Cに比べ添加量が多いにも関わらず、広い電位

領域で不動態化状態を維持していることがわかる。不動態皮膜は Cr の酸化皮膜であり、材料中の Cr 含有量が多いほど不動態皮膜中の Cr 酸化物も多くなり、強固な不動態皮膜を形成すると考えられる。Cr₃C₂ の添加は、炭化物の生成のほか、材料中の Cr 濃度を増加させる効果もあるため、B₄C に比べ多くの量を添加しても、安定した不動態皮膜が形成され、耐食性を維持することが出来るのではないかと考えられる。

4 水産加工用刃物の試作

PTA による肉盛りは、粉末を用いた溶接手法であるため、棒やワイヤーを用いた溶接法での肉盛りに比べ、基材への溶け込みが浅く平滑なビードが得られる等多くのメリットがある。しかし、他の溶接法と同様に基材への入熱が高いため回転刃物等薄い刃物への施工は、基材の熱変形の問題があり施工が難しく、厚みのある大型の刃物へ適応することが望ましい。そこで、本研究では、厚みのある魚や、冷凍のイカをカットする際に使用されるギロチン刃をターゲットとし、PTA 肉盛り刃物の試作を試みた。

刃物作製プロセスを図 13 に示す。基材の一部を数 mm の深さで彫り込み、彫り込み部分に PTA により肉盛りを行う。その後、刃先となる先端部が肉盛り層となるよう基材の両面及び端面を加工した後、刃先加工を行う。基材は、板厚 10mm の SUS440C を使い、肉盛り部の掘り込み深さ 1.5mm とし、掘り込みコーナー部の溶け込み不良を抑制するため、両サイドに 60 度の勾配を設けた。

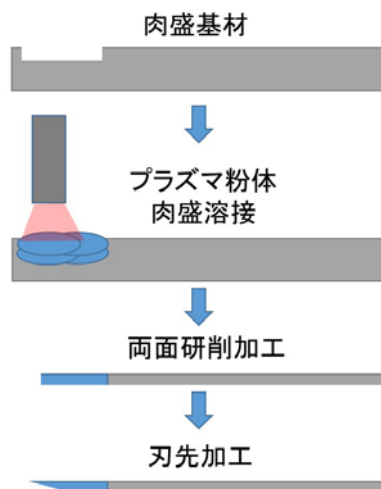


図 13 PTA 肉盛り刃物作製プロセス

図 14 に肉盛り後の外観及び加工後の刃物外観を示す。肉盛り溶接条件は、表 1 と同様で、肉盛り材料は 21mass%Cr₃C₂-CCM 粉末を使用し、ウィービング幅を 18mm として、2Pass 施工で掘り込み部全面を肉盛りすることができた。その後研削加工で、10mm の板厚を 5mm まで削り刃先加工を行った。刃先加工における刃こぼれも無く、鋭利な刃物を作製することができた。

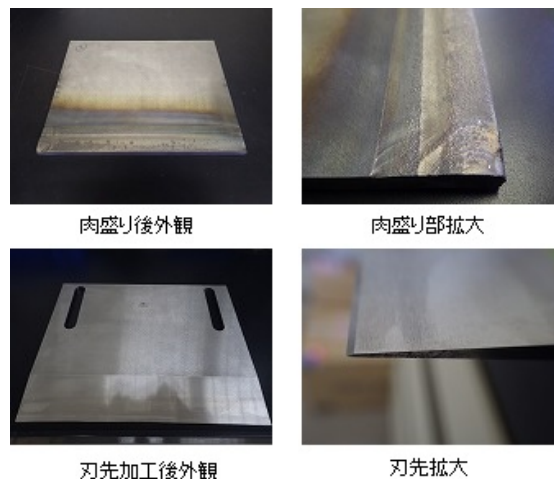


図 14 PTA 肉盛後及び刃先加工後刃物外観

5 結言

COBARION (CCM 合金) の水産加工用刃物材料としての適応を目的に、プラズマ粉体肉盛り溶接を利用した炭化物との複合化硬質肉盛り材料の開発を行い、以下の結論を得た。

1. CCM 粉末に Cr₃C₂ 粉末を 21mass% 以上添加することで、600Hv を超える肉盛り材料を作製することができた。得られた組織は炭化物が塊状に偏在する組織となった。
2. C コーティング粉末を用いて作製した肉盛り材料は、C の添加量と肉盛り材の硬さに相関がみられなかった。
3. B₄C 粉末を用いて作製した肉盛り材料は、B₄C 添加量の増加に伴い、肉盛り材の硬さも増加し、添加量 4% 以上で 600Hv を超える肉盛り材を作製可能であることがわかった。
4. Cr₃C₂ 粉末の混合粉末に比べ、B₄C コーティング粉末による PTA 肉盛り材は、少ない添加量で 600Hv を超える硬さとなり、炭化物が様に分散した組織となった。
5. 21mass%Cr₃C₂ 添加粉末と、4mass%B₄C 添加粉末を用いて作製した肉盛り材の 3.5%NaCl 溶液中での耐食性はほぼ同様であるが、5mass%B₄C 添加粉末を用いた肉盛り材は、耐

食性が大きく低下することがわかった。

6. 開発した肉盛り材を用いて、水産加工用の刃物を試作し刃こぼれの無い、鋭利な刃物を作製することができた。

文 献

- 1) 桑嶋孝幸、柳原圭司、飯村崇、園田哲也、岩淵明、千葉晶彦：溶射、第50巻、p7-13 (2013)