

溶射皮膜中のダイヤモンドの微細化と高濃度化

竹保義博, 芦田清実^{*1}, 細見 暁^{*2}, 松浦英次^{*3}

Reducing Size and Increasing Density of Diamond in Thermal Sprayed Coating

TAKEYASU Yoshihiro, ASHIDA Kiyomi, HOSOMI Satoru and MATSUURA Eiji

About thermal spraying technique of metallic coating diamond, we studied the possibility of realization about reducing diamonds size or increasing diamonds density. The metallic coating powder with diamond of average grain diameter of $0.2\mu\text{m}$ (It is equal to the Grinding Wheel of mesh size #100,000.) was made as an experiment. And the metallic coating powder, whose volume ratio of the diamond of average grain diameter of $0.2\mu\text{m}$ was 66vol%, was made as an experiment. As a result of spraying with these powders, the coating was able to be formed.

金属被覆（メタルコート）ダイヤモンドの溶射技術について、溶射皮膜中のダイヤモンドの微細化と高濃度化の実現可能性を検討した。微細化を試みた結果、ダイヤモンドの平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ （粒度 #100,000 の砥石に相当）の溶射材料を試作し、溶射によって皮膜形成が可能であることを確認した。また、高濃度化を試みた結果、平均粒径 $2.4\mu\text{m}$ のダイヤモンドの体積濃度を 66vol%まで高めた溶射材料を試作し、溶射によって皮膜形成が可能であることを確認した。

キーワード：溶射，ダイヤモンド，研削砥石，耐摩耗性皮膜

1. 緒 言

平成 12 年度より、メタルコートダイヤモンド溶射技術の実用化に取り組んでいる¹⁾。この技術は、金属で被覆したダイヤモンドを熱源によって過熱し、基材表面に吹きつけて堆積させ、ダイヤモンドが分散する金属層を形成する技術である。この技術の特徴は、同様の金属層の形成法である焼結法やめっき法に比べ形成速度が格段に速く、面積や形状の制約が小さいといった非常に高い生産性を有する点にある。

平成 16 年度の地域企業との共同研究において、本技術を用いた粒度 #600～#1200（平均粒径 $35\sim 15\mu\text{m}$ ）の大量積メタルボンドダイヤモンド砥石の製造技術確立に取り組んだ。このとき、被覆金属の質量濃度が 85wt%になるように無電解ニッケルめっきしたメタルコートダイヤモンド溶射材料を高速フレーム溶射（HVOF 溶射）装置で溶射することで、付着率（投入した溶射材料に対する形成された皮膜の質量比）を実用化の目標であった 6 割以上とすることができた。このとき試作したメタルコートダイヤモンド溶射材料と試作した砥石の砥粒層断面を、電子顕微鏡（SEM）で観察した結果を写真 1 に紹介する。写

真右の砥粒層に点在する黒い粒子がダイヤモンドである。

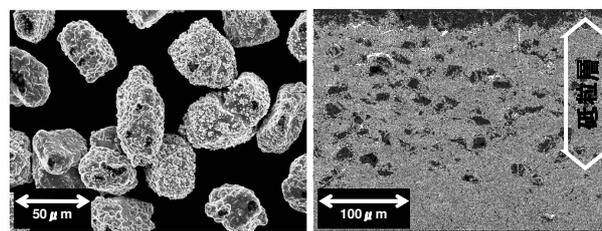


写真 1 メタルコートダイヤモンド溶射材料(左)と砥粒層断面(右)の SEM 像

本研究では、高脆性材料の高エネルギー・低環境負荷加工として近年注目されている固定砥粒ラップ砥石への適用を想定し、溶射皮膜中のダイヤモンドを微細化する技術について検討した。さらに、本技術を耐摩耗性表面処理へ適用することを想定し、溶射皮膜中のダイヤモンドの体積濃度を高める技術について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

溶射皮膜中のダイヤモンドの微細化を試みるため、使用するダイヤモンドの平均粒径を $2.4\mu\text{m}$ （粒度 #8,000 相当）から $0.2\mu\text{m}$ （粒度 #100,000 相当）まで段階的に微細化した溶射材料を試作した。また、溶射皮膜中のダイヤモンドの高濃度化を試みるため、平均粒径 $2.4\mu\text{m}$

2011. 5. 31 受理 加工技術研究部

*1 パウレックス株式会社

*2 トーメイダイヤモンド株式会社

*3 マイメタリコン株式会社

のダイヤモンドに対し、被覆金属の質量濃度を85wt%から54wt%(ダイヤモンドの体積濃度を28vol%から66vol%)まで段階的に変えた溶射材料を試作した。さらに、溶射皮膜中のダイヤモンドの微細化と高濃度化を同時に試み、平均粒径0.2 μm のダイヤモンドに対し被覆金属の質量濃度が54wt%(ダイヤモンドの体積濃度が66vol%)の溶射材料を試作した。試作した7種類の溶射材料の仕様を表1に示す。

溶射材料の試作にあたっては、各サイズのダイヤモンドに対し指定の質量濃度になるように無電解ニッケルめっきし、同時に造粒したものを45 μm 以下の大きさに分級した。表に示しためっき厚さは、理想的な球体のダイヤモンドに均一な厚さでめっきしたと仮定して、計算により求めた値である。以下、本文では各溶射材料を表に示した溶射材料記号[ダイヤモンドのメーカー呼称_めっきの質量濃度]で表示する。

ちなみに、ダイヤモンドに施した無電解ニッケルめっきには、溶射時は炎(フレーム)の熱からの保護膜として、基材に衝突後は結合材として機能することを期待している。また、金属被覆したダイヤモンドの微粒子を一定の大きさの顆粒状に造粒したのは、流動性を付与して溶射フレーム中への供給を容易にし、さらに溶射フレーム中での熔融状態や飛行速度を調節するためである。このため、球形でサイズが揃った造粒粉は、溶射フレームへの一定速度供給と溶射フレーム中での熔融状態や飛行速度の均一化を実現することから、付着率と皮膜品質の向上が期待できる良質な溶射材料とされる。

基材には、断面観察と硬さ試験用に厚さ6mmのステンレス(SUS430)板と、引張り密着強さ試験用に同材質で直径40mmの丸棒を用意した。溶射に際しては、基材の溶射面をアセトンで脱脂後、粒度#100のアルミナによりブラスト処理し、粗面化と清浄化を行った。

表1 試作した溶射材料の仕様

溶射材料 記号	ダイヤモンド			無電解ニッケルめっき	
	メーカー 呼称	平均粒径 (μm)	体積濃度 (vol%)	質量濃度 (wt%)	厚さ (μm)
2-4_85	2-4	2.4	28	85	0.62
1-2_85	1-2	1.5			0.39
0-1_85	0-1	0.6			0.16
0-1/4_85	0-1/4	0.2			0.052
2-4_65	2-4	2.4	55	65	0.27
2-4_54			66	54	0.18
0-1/4_54	0-1/4	0.2	66	54	0.015

2.2 溶射条件

溶射法はHVOF溶射法を採用し、スルザーメテコ社製の

DJ溶射装置を使用した。溶射施工は、溶射ガンを6軸の垂直多関節形産業用ロボットに取り付け、教示したプログラムにより行った。代表的な溶射条件として酸素とプロピレンの流量、溶射距離、溶射量(溶射材料の投入速度)を表2に示す。実験では、全ての溶射材料に対し基本的に溶射条件①を適用した。溶射条件①は、平成16年度の研究において単粒(造粒していない)のメタルコートダイヤモンド溶射材料の付着効率を、品質工学的的手法により最大化した条件である。溶射条件②については、溶射皮膜品質の改善を目的として一部の溶射材料に適用し、その効果を調査することを目的とした溶射条件である。この溶射条件は、WCサーメットの溶射条件を参考にしており、溶射条件①に比べ溶射フレームの熱量と流速が大きく、溶射材料は溶射条件①に比べ高温、高速で基材に衝突する。

表2 溶射条件

条件	酸素 (m^3/h)	プロピレン (m^3/h)	溶射距離 (m)	溶射量 (g/min)
溶射条件①	13.5	3.7	0.30	30-42
溶射条件②	17.2	4.7	0.23	

2.3 評価方法

試作した溶射材料と形成した溶射皮膜について、皮膜品質の確認を目的としてSEM観察を行った。溶射皮膜の断面を観察するために、溶射した板状試験片をワイヤカットにより10mm角の小片に切断し、樹脂に埋め込んで切断面を研磨した。また今後の開発の参考として、溶射皮膜の密着強さとマイクロビッカース硬さを測定した。密着強さは、JIS H 8402(溶射皮膜の引張密着強さ試験方法)により、丸棒の端面の溶射面と別の同径の丸棒の粗面化した端面とを接着剤で接着したものを試験片とし、一定速度(1mm/min)で引っ張って、破断にいたる最大荷重を断面積で除して求めた。マイクロビッカース硬さの測定は、溶射皮膜の表面を粒度#2400のエメリー紙で研磨したものを試験片とし、試験荷重2.942Nで行った。

3. 結果と考察

3.1 溶射材料の試作

試作した溶射材料をSEM観察した結果を写真2に示す。ダイヤモンドの微細化を検討した結果、平均粒径が小さくなるほどメタルコートダイヤモンド造粒粉の形状が球形から遠くなり、サイズのばらつきが大きくなっている(写真2, 2-4_85→1-2_85→0-1_85→0-1/4_85)。これは、球体の比表面積(単位質量あたりの表面積)が直径に反比例することから、ダイヤモンドの粒径が小さくなると比表面積が増加し、結果として1粒子あたりのめっき厚さが薄くなるのが要因として考えられる。めっきが薄

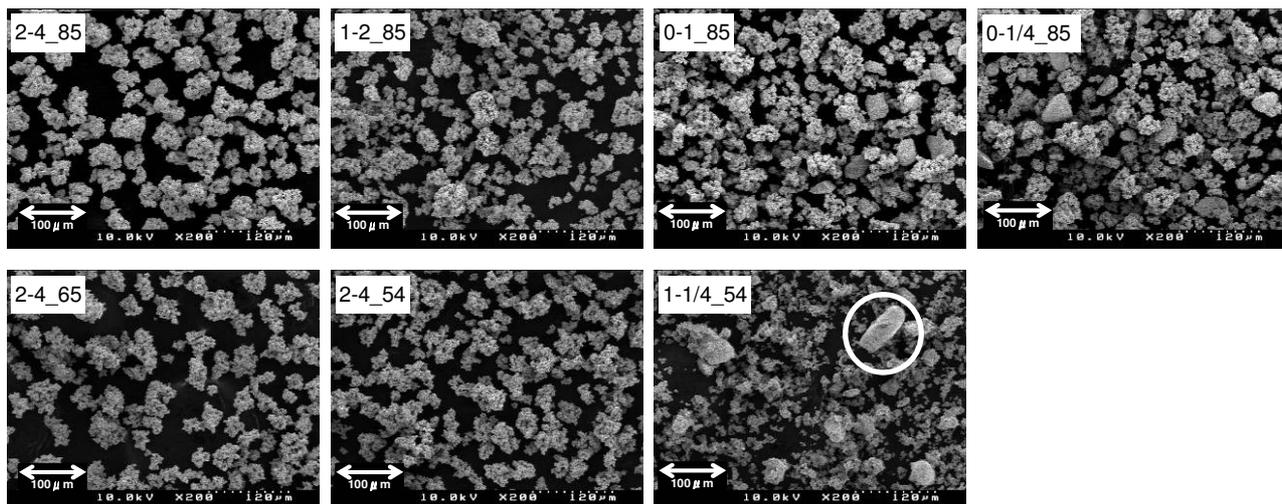


写真2 溶射材料のSEM像 (○で囲んだものは凝集したダイヤモンドの塊)

くなると、ダイヤモンド粒子間に造粒粉を形成するための十分な強度の結合橋が形成されにくくなると予想される。さらに、平均粒径が1μm以下になると、造粒されていない大きな塊が見られる(写真中の代表的なものを○で囲んだ)。これらは、めっき溶液中で凝集したダイヤモンド(1つ1つのダイヤモンドはめっきされていない)の塊がめっきされたものである。ダイヤモンドが微細になるほどめっき溶液中での分散性が悪くなることから、この塊が多く見られる。

溶射材料中のダイヤモンドの高濃度化を検討した結果、ダイヤモンドの体積濃度が高くなるほど造粒粉の形状が球形から遠くなり、サイズのばらつきが大きくなっている(写真2, 2-4_85→2-4_65→2-4_54)。これも微細化と同様に、ダイヤモンド1粒子あたりのめっきが薄くなるのが原因として考えられる。

最後に、微細化と高濃度化を同時に検討した0-1/4_54は、ダイヤモンド1粒子あたりのめっき厚さが最も薄くなることから、ほとんど目的どおりに造粒されておらず、凝集したダイヤモンドの塊も多く見られる。

以上の結果から、ダイヤモンドが微細になるほど、ダイヤモンドの体積濃度が高くなるほど、すなわちダイヤモンド1粒子あたりのめっき厚さが薄くなるほど球形でサイズの揃った良質の溶射材料の製造が困難になることが分かった。さらにダイヤモンドが微細になると、凝集したダイヤモンドの塊が混入することも分かった。

3.2 溶射及び皮膜断面観察

試作した溶射材料を溶射条件①により溶射し、溶射皮膜断面をSEM観察した結果を写真3に示す。左側の写真は、皮膜の厚さ方向が全て写るように全て同じ倍率で撮影した。右側の写真は、溶射皮膜中のダイヤモンド形状を確認できるように、皮膜断面中央付近を拡大して撮影した。その際、各皮膜断面中のダイヤモンドの大きさがほぼ同じ大きさに見えるように倍率を調整し、撮影を行っている。

3.2.1 微細化検討結果

写真3 左側の写真を2-4_85→1-2_85→0-1_85→0-1/4_85の順に見比べると、ダイヤモンドの平均粒径が1μm以下のとき、皮膜中に層状の大きな気孔が見られる。当初これは、溶射材料の基材への衝突速度不足が原因と考え、溶射条件②を適用して気孔の消滅を試みたが、その効果は確認できなかった。このことから、皮膜中の気孔の生成原因は溶射条件ではなく溶射材料中に混入する凝集したダイヤモンドの塊で、これが溶射時に皮膜に埋め込まれたものが研磨時に脱落することによるものと考えられる。

続いて写真3右側の皮膜断面の拡大写真を見比べると、ダイヤモンドの大きさは異なっても体積濃度が同一であるので、断面に表れるダイヤモンドと結合材の面積比は同一となり、ダイヤモンドの分散状況が相似に見えるかと予想した。しかし、ダイヤモンドの平均粒径が1μm以下の皮膜断面では、1μm以上のものに比べ分散するダイヤモンドの数が対的に少なく見える。これは、溶射材料中に凝集したダイヤモンドの塊が含まれると、見かけの体積濃度が同一でもダイヤモンド1粒子あたりの被覆金属割合は増加することが原因として考えられる。

3.2.2 高濃度化検討結果

写真3の2-4_85, 2-4_65, 2-4_54を見ると、いずれも気孔率が高いように見える。特に2-4_54の皮膜は、ダイヤモンド粒子間の気孔が連続しており、スポンジ状の皮膜となっている。そこで、溶射材料2-4_54について、溶射条件②による皮膜品質の改善を試みた結果を写真4に示す。皮膜の気孔率の評価は行っていないが、溶射条件①に比べ緻密な溶射皮膜が形成されている。溶射条件①は、酸素とプロピレンの流量を絞り、熱量をできるだけ低く抑えた条件である。これは、単粒のメタルコートダイヤモンド溶射材料について、被覆金属の溶融と基材への衝突スピードを抑制し、基材に衝突したダイヤモンドが跳ね返って脱落しないことを狙ったものであり、今回の造粒した溶射材料に対しては適切でなかったと考える。

実用化を検討する際は、サーメットの溶射条件を参考に、改めて最適な溶射条件を探る必要がある。

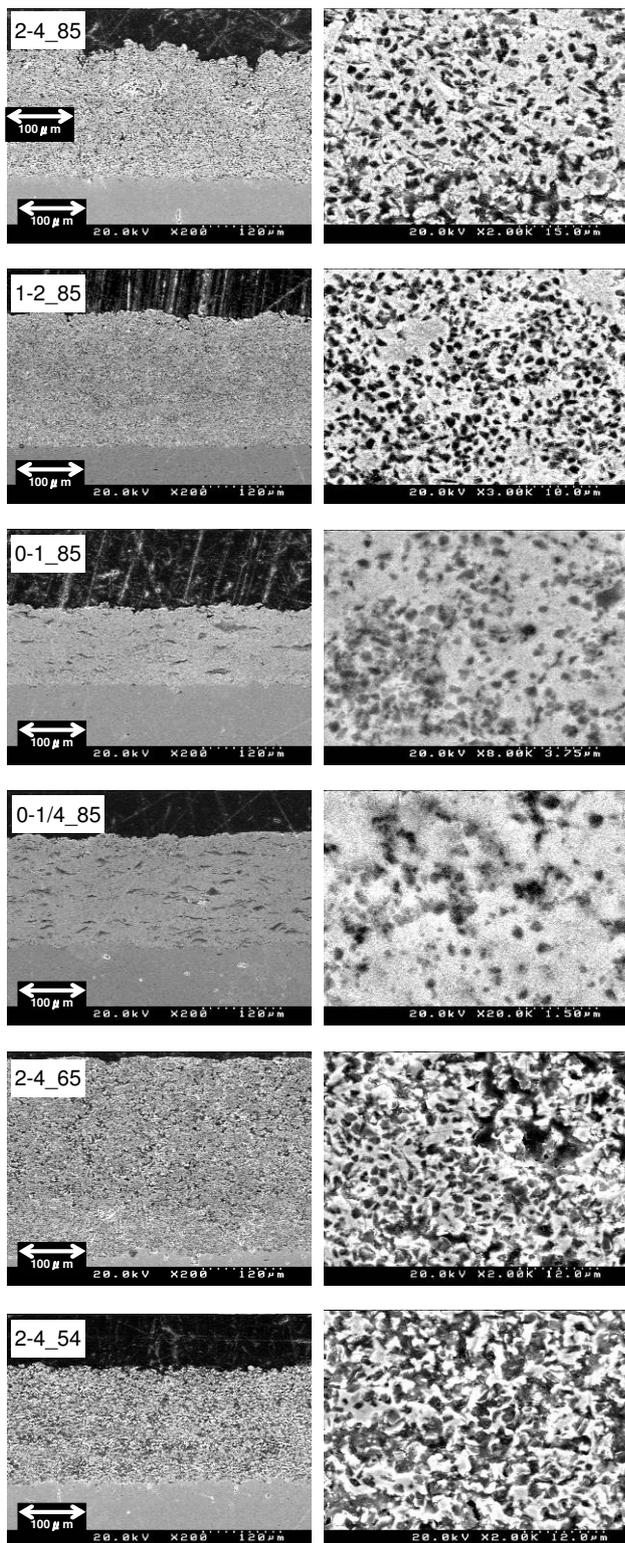


写真 3 溶射皮膜断面の SEM 像

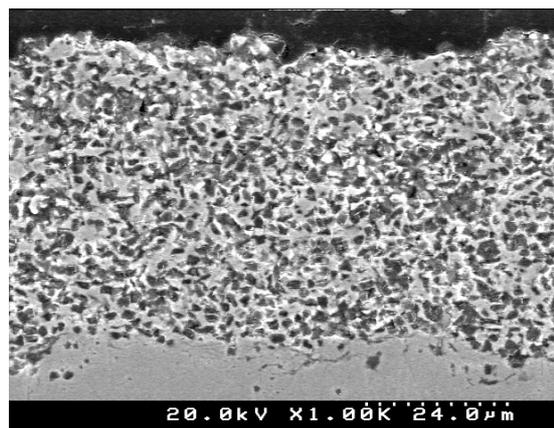


写真 4 2-4_54 を溶射条件②で溶射した溶射皮膜断面の SEM 像

3.2.3 微細化高濃度化同時検討結果

溶射材料 0-1/4_54 については、溶射条件①と溶射条件②のいずれの条件でも皮膜の形成が認められなかった。これは、一定の大きさ以上に造粒できなかったことが原因で、微細なメタルコートダイヤモンド溶射材料は溶射フレーム中で被覆金属が全溶解し、基材に衝突時にダイヤモンドと分離するために皮膜とならなかったと考えられる。また溶射時の課題として、流動性が悪いため溶射フレームへの供給量が設定値に達しなかった。

3.3 密着強さ

溶射皮膜の密着強さを測定した結果を図 1 に示す。全ての試験片が溶射皮膜と基材との界面で破断した。ただし測定結果については、試験片の溶射皮膜の厚さが JIS に規定された 0.3mm 以上を満たしておらず、しかも溶射材料ごとに皮膜厚さが一定ではないので、ここでは今後の研究開発のための参考値として示す。一般的に溶射皮膜は気孔率が高いほど皮膜の機械的強度が低下する。また、ダイヤモンドとニッケルの親和性が低いことから、ダイヤモンドの体積濃度が増すと皮膜の機械的強度が低下すると考えられる。

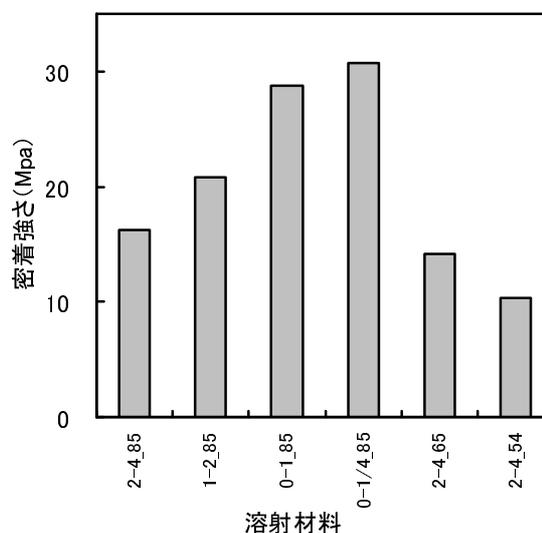


図 1 溶射皮膜の密着強さ試験結果

3.4 硬さ

ビッカース硬さを測定した結果を図2に示す。一般的に、材料は硬いほど耐摩耗性が高いと考えられることから、簡易的な耐摩耗性の評価法としてビッカース硬さの測定を行った。しかし、3.3の密着強さと同様の理由で、ここでも今後の研究開発のための参考値として示す。ちなみに、溶射材料2-4_54について溶射条件②により形成した皮膜のビッカース硬さを測定したところ、257HVであった。

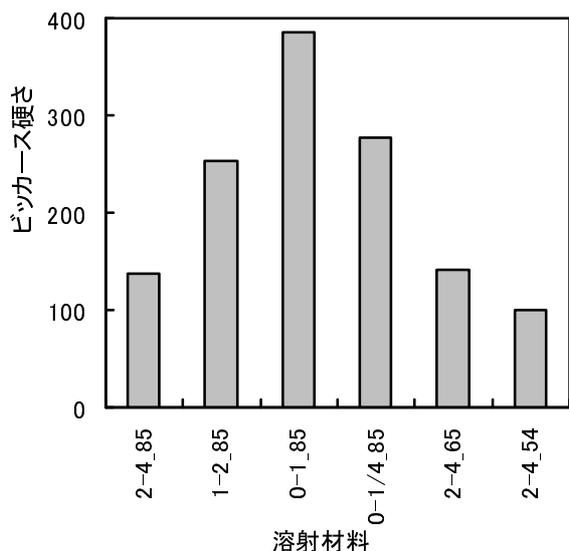


図2 溶射皮膜のビッカース硬さ試験結果

4. 結 言

メタルコートダイヤモンドの溶射技術について、溶射皮膜中のダイヤモンドの微細化と高濃度化を検討した結果、実験により以下の結果を得た。

- 1) ダイヤモンドの微細化について、粒度#100,000の砥石に相当する平均粒径0.2μmのダイヤモンドを使用した溶射材料を溶射し、皮膜の形成を確認した。
- 2) ダイヤモンドの高濃度化について、平均粒径2.4μmのダイヤモンドの体積濃度を66vol%まで高めた溶射材料を溶射し、皮膜の形成を確認した。

今回の実験で、溶射材料中のダイヤモンドの微細化と高濃度化に際しては、ダイヤモンド1粒子あたりのめっき厚さが薄くなるほど良質の溶射材料の製造が困難になることが分かった。また、ダイヤモンドが1μ以下になると、溶射材料中に凝集した塊が混入することが分かった。今後は具体的な適用先を絞り、必要な機能の評価を行って、実用化に向けた研究開発を進める予定である。

謝 辞

本研究は、JST(独立行政法人科学技術振興機構)地域イノベーション創出総合支援事業重点地域研究開発推進プログラム「シーズ発掘試験」の平成21年度採択課題「溶射法による超微粒メタルボンドダイヤモンド砥石の開発」として行った。ここに記し、深く謝意を表す。

文 献

- 1) 竹保義博, 水成重順, 塚協聡: 広島県立東部工業技術センター研究報告, 14, 38-42 (2001).