セラミック溶射材の疲労強度と破壊機構*

黄 貞雄^{*1}, 小川 武史^{*2}, 戸 梶 恵 郎^{*2}

Fatigue Strength and Fracture Mechanism of Ceramic-Sprayed Steel

Jeong-Ung HWANG, Takeshi OGAWA and Keiro TOKAJI

In order to investigate the fatigue strength and fracture mechanism of ceramic-sprayed steel, rotating bending fatigue tests have been conducted at room temperature using specimens of medium carbon steel (S 45 C) with sprayed chromia coating. The results obtained were discussed based on detailed observation of fatigue cracks and on the experimental fatigue data on specimens subjected to individual treatment during the ceramic spraying process. It was found that at an extremely early stage of fatigue, fatigue cracks were initiated at the interface between under- and top-coated layers, and then grew rapidly into the ceramic-sprayed layer. However, these cracks did not propagate continuously into the substrate, and the final failure was led by the growth of a crack newly initiated at the surface of the substrate steel. Therefore, it was concluded that the fatigue strength of the ceramic-sprayed steel could be evaluated to be due to the property of the substrate.

Key Words: Fatigue, Ceramic-Sprayed Steel, Fatigue Strength, Fracture Mechanism, Crack Initiation, Crack Growth

1. 緒 言

近年, 機械および構造物がますます過酷な環境・条件下において作動することが要求されるに伴い, それらの構成部材表面に素材とは異なる特性を付与し, これを克服しようとする表面改質技術が注目されるようになった⁽¹⁾. そのなかで, セラミック溶射コーティングは, セラミックスの有する優れた耐熱性, 耐摩耗性, 耐食性などの諸性質を活用できるとともに, 溶射があらゆる材質に適用可能であること, 素材形状などの制約がないこと, かなり厚い皮膜の形成が容易であること, および設備の構成が簡単で, 溶射作業が軽便に行われることなどの特徴^{(2)~(6)}を有しており, 工業的に幅広く応用可能な手法である.

これまでセラミック溶射は, 主として耐摩耗性, 耐熱性および耐食性の改善の目的で利用されてきている⁽¹⁾が, 今後セラミック溶射材を主要な機械および構造部材に応用しようとする場合, 繰返し負荷に対する特性, すなわち疲労特性の評価が不可欠である. しか

し, セラミック溶射材の疲労特性はもとより, 強度一般に関する研究は極めて少ないのが実状である. 最近, 武藤ら⁽⁶⁾ および鈴木ら⁽⁷⁾ はセラミック溶射材の高温疲労強度特性について, また中平⁽⁸⁾ らは腐食疲労強度特性について報告しているが, そのような強度特性を評価するうえで基礎となる室温における疲労特性や破壊機構については, 詳細に検討されていない.

そこで, 本研究では, 炭素鋼 S 45 C を基材としたセラミック溶射コーティング材の室温における疲労特性の評価を目的として, 溶射過程で生じる疲労強度の影響因子を把握できるように, 各処理過程ごとに疲労強度を求め, これらの結果に基づいて最終的なセラミック溶射コーティング材の静的強度, および疲労強度と破壊機構について検討した.

2. 材料および実験方法

2・1 供試材 供試材は基材として機械構造用炭素鋼 S 45 C を用いた. その化学成分を表 1 に示す. 直径 25 mm の素材を直径 16 mm まで切削後, 850°C・1 h 保持・水冷 (焼入れ), 600°C・1 h 保持・水冷 (焼戻し) の熱処理を施し, その後直径 8 mm の JIS 2 号引張試験片および直径 8 mm, 平行部 10 mm の平滑回転曲げ疲労試験片の形状寸法に機械加工を施した. セラミ

* 平成 4 年 9 月 2 日 材料力学講演会において講演, 原稿受付平成 4 年 11 月 24 日.

^{*1} 学生員, 岐阜大学大学院 (〒501-11 岐阜市柳戸 1-1).

^{*2} 正員, 岐阜大学工学部.

ック溶射における各過程の疲労強度に及ぼす影響を調べるために、以下に示す7種類の回転曲げ疲労試験片を準備した。

EP 材：機械加工後、電解研磨を施した試験片

BS 材：基材にブラスト処理を施した試験片

BA 材：BS 材に 600°C・1 h の真空焼なましを施した試験片

UC 材：BS 材にアンダーコーティングを施した試験片

TC 材：BS 材にトップコーティングを施した試験片

TUC I 材：UC 材にトップコーティングを施し、皮膜厚さを $310 \pm 5 \mu\text{m}$ とした試験片

TUC II 材：UC 材にトップコーティングを施し、皮膜厚さを $400 \pm 5 \mu\text{m}$ とした試験片

最終的なセラミック溶射材、すなわち TUC 材は、ホワイトアルミナグリッドによるブラスト処理に続い

て、アンダーコーティングとして Ni-5%Al 合金を、またトップコーティングとしてクロミアを溶射した。ブラスト処理および溶射条件を表 2 に示す。なお、TUC I 材および TUC II 材の表面には、GC 砥石 (#80) を用いて切り込み深さ 5~10 μm 、研削幅 5 mm とし超精密研削加工を施した。図 1 に BS 材、UC 材、TC 材および TUC I 材の縦断面写真を示す。

引張試験片についても、上述の TC 材を除いて試験片を準備したが、TUC 材のトップコーティング層の研削は行わず、皮膜厚さも 1 種類 ($430 \pm 10 \mu\text{m}$) とした。

2.2 実験方法 用いた試験機は容量 98 N・m、繰返し速度約 22.7 Hz の小野式回転曲げ疲労試験機であり、室温大気中で実験を行った。実験に際して、試験片に衝撃的負荷が加わらないように、試験機には可変速モータを用いて所定の速度まで漸増させるよう配慮した。き裂発生と成長挙動の観察は、所定の繰返し数で試験機を一時停止し、レプリカを採取する方法によった。試験片表面および縦断面の観察には、光学顕微鏡およびレーザ顕微鏡を用いた。

3. 実験結果

3.1 引張特性 溶射過程における各処理材の機械的性質を表 3 に示す。結果は 3 本の引張試験片の平均値である。表から明らかなように、降伏点および引張強さについては、EP 材、BS 材および UC 材はほぼ一致し、BA 材はやや低くなっている。一方、TUC 材は他の処理材と比較して大きく低下している。図 2 に

表 1 基材の化学成分 (wt.%)

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Ni+Cr
0.45	0.21	0.75	0.026	0.013	0.01	0.02	0.13	0.15

表 2 ブラストおよび溶射条件

	Blasting process	Under-coating	Top-coating
Material composition	WA	Ni-5%Al	$\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{SiO}_2\text{-}3\%\text{TiO}_2$
Powder size (μm)	#46	45~106	15~53
Air pressure (MPa)	0.31		
Electric power of arc (kW)		34	45
Plasma gas	Ar (l/min)	40	40
	H ₂ (l/min)	5	9
Distance (mm)	50~100	130	100
Speed of test specimen (rpm)		500	500

図 1 各処理材の縦断面写真

表 3 各処理材の機械的性質

Treat-ment	Upper yield point σ_{su} MPa	Lower yield point σ_{sl} MPa	Tensile strength σ_B MPa	Breaking strength on final area σ_T MPa	Elongation δ %	Reduction of area ϕ %
E P	676	666	771	1407	13.7	62.2
B S	664	648	761	1429	13.7	65.3
B A	639	611	720	1436	13.1	65.6
U C	661 (701)	655 (693)	753 (797)	1388	14.2	64.9
T U C	546 (656)	541 (653)	614 (738)	1358	13.4	70.8

* Stresses in parenthesis were calculated using only the cross-section of the substrate.

図 2 セラミック溶射材 (TUC 材) の引張試験時の試験片表面様相

TUC 材の引張試験時の試験片表面様相を示す。図に見られるように、降伏直前に荷重軸と垂直にセラミック皮膜に多数の割れが発生し、その割れの数に変形とともに増加して、最大荷重直前で皮膜が基材から完全にはく離、脱落した。この観察結果から、実質的な静的強度特性にセラミック皮膜は、ほとんど寄与していないと考えられる。そこで、表3中()内に示すように、皮膜を除いた断面積を用いて引張特性を再評価したところ、TUC 材の静的強度は EP 材とほぼ一致した。

以上のことから、セラミック溶射過程における各処理、および最終的なセラミック溶射（トップコーティング）は、静的強度にはほとんど影響を及ぼさないと判断される。

3・2 疲労強度 回転曲げ疲労試験によって得られた $S-N$ 曲線を図3に示す。図(a)は皮膜を含めた断面積、図(b)は皮膜を除いた断面積を用いて求めた応力によって破壊までの繰返し数を表示したものである。まず、BS 材の疲労強度は EP 材よりも上昇している。BS 材では、ブラスト処理により表面に加工硬化と圧縮残留応力 (250 ± 50 MPa 程度) を生じるので、これらによって疲労強度が EP 材より上昇したものと考えられる。また、BA 材の疲労強度は EP 材よりも低下するが、これは真空焼なましによる上記の圧縮残留応

力の除去と表面の凹凸に基づく切欠き効果に起因している。

ところで、図にみられるように、UC 材、TC 材および TUC 材では皮膜厚さを含めるか否かにより結果が異なるが、UC 材の疲労強度はほぼ EP 材と同程度と言える。すなわち、このことはアンダーコーティング処理は、結果的にブラスト処理で生じた圧縮残留応力の効果を消失させるとともに、皮膜の存在はほとんど疲労強度に影響を及ぼさないことを示している。一方、TC 材および TUC 材では、皮膜を含めた場合 [図3(a)]、疲労強度は EP 材よりも低下する。TC 材と TUC I 材の疲労強度はほぼ同程度であるが、TUC II 材の時間強度はそれらよりさらに低下し、皮膜の厚い程度低下の度合いが大きい。しかし、皮膜を含めない場合 [図3(b)]、TC 材や TUC 材の疲労限度は EP 材よりもわずかに高くなり、TUC 材では皮膜厚さの増加に伴って疲労強度も増加する結果となる。

3・3 疲労き裂の発生と成長

3・3・1 表面における観察 図4に EP 材と TUC I 材の $\sigma = 460$ MPa における表面き裂長さ $2c$ と繰返し数 N の関係を示す。EP 材の場合、 $N = 1.6 \times 10^4$ 回で $2c = 48 \mu\text{m}$ のき裂が確認され、 $2c = 200 \mu\text{m}$ 程度まで徐々に成長した後、急速に成長して破断に至る。一方、TUC I 材の場合、 $N = 1 \times 10^3$ 回ですでに $2c = 1.732$ mm 以上のき裂が5本確認され、繰返し数の増加とともに急速かつ不連続に成長して、 $N = 1 \times 10^4$ 回では試験片の溶射層の全周に達した。しかし、最終破壊は $N_f = 4.2 \times 10^4$ 回で、上記5本のき裂以外の箇所が生じた。このように、溶射層に極めて早期にき裂が発生する現象は、TC 材および TUC II 材においても同様に認められた。

3・3・2 縦断面における観察 上述したように、繰返しの初期にき裂が試験片全周に達するにもかかわらず、即座に破断せず、なお相当の繰返し負荷に耐え得る事実から、そのようなき裂は溶射層のみを成長し

(a) 皮膜を含めた断面積を用いて求めた応力による表示

(b) 皮膜を除いた断面積を用いて求めた応力による表示

図3 S-N 曲線

図4 表面き裂長さとの繰返し数の関係

ており、破壊を支配するき裂は新たに基材から発生、成長することが推察される。そこで、この点を確認するために疲労試験を中断し、試験片の縦断面の観察を行った。その結果を TC 材および TUC I 材について、それぞれ図 5 および図 6 に示す。TC 材では(図 5)、トップコーティング層の表面から発生したき裂は、連続的に基材に成長せず停留し、最終破壊を導くき裂がこの近傍の基材から新たに発生する場合[図(a)]と、近傍のセラミック層にき裂は存在しないが、基材からき裂が発生している場合[図(b)]が認められた。一方、TUC I 材においては(図 6)、き裂はトップコーティング層を貫通しているが、アンダーコーティング層内で停留し、新たなき裂が基材から発生していることが観察された。このように、セラミック層に生じたき裂は基材中に成長しないことが明らかであるが、武藤ら⁽⁶⁾はセラミック溶射材の高温疲労強度特性の評価に関する研究において、セラミック層の表面で発生したき裂が基材中に連続的に成長し破壊に至ることを指摘している。しかし、そのことを直接的に示す観察結

果は得られていない。

図 5 (a)および図 6 に見られるように、基材におけるき裂発生箇所は、いずれの場合にもセラミック層にき裂が生じた箇所に近かった。これは、セラミック層が割れることによって、その近傍の溶射皮膜と基材との界面がはく離し、そこに EP 材と同様に繰返しすべりの結果としてき裂が発生したものと考えられる。TC 材ではセラミック層にき裂が存在しない場合[図 5 (b)]でも、基材からき裂が発生したが、これは TC 材の界面の密着性が TUC 材に比べて劣り、はく離が生じやすいためである。そのようなはく離は図 5 において明りょうに認められる。

3・3・3 停留き裂 疲労限度の応力で破断に至らなかった TC 材および TUC I 材の縦断面において観察された停留き裂の状況を、それぞれ図 7 および図 8

図 5 TC 材における内部方向へのき裂成長の様相 ($\sigma=460$ MPa)

図 6 TUC I 材における内部方向へのき裂成長の様相 ($\sigma=460$ MPa)

図 7 TC 材において観察された皮膜中の停留き裂 ($\sigma=320$ MPa)

図 8 TUC I 材において観察された皮膜中の停留き裂 ($\sigma=300$ MPa)

に示す。いずれの場合においても、セラミック溶射皮膜内に多数のき裂が認められた。TC 材では(図7)、セラミック層の表面から発生したき裂が内部方向に成長した後、基材には達せずにトップコーティング層内で停留している。一方、TUC I 材では(図8)、トップコーティング層とアンダーコーティング層の界面からトップコーティング層に成長して停留している場合〔図(a)〕と、トップコーティング層全体を貫通しているが、アンダーコーティング層内で停留している場合〔図(b)〕の両者が観察された。同様の観察結果が皮膜の厚い TUC II 材においても得られている。以上の停留き裂の観察結果から、セラミック溶射材のき裂発生箇所は、TC 材ではトップコーティング層の表面、TUC I 材の場合にはトップコーティング層とアンダーコーティング層の界面であることは明らかである。このようなき裂の発生は、トップコーティング層と基材も含めたアンダーコーティング層との変形特性の相違に起因するものと考えられる。

なお、いずれの場合にも、基材には縦断面観察によって検出し得るような停留き裂は認められなかった。したがって、セラミック溶射材の疲労限度は基材にき裂が発生するか否かに支配されている。

4. 考 察

実験結果に示したように、試験片表面および縦断面の詳細な観察から、セラミック溶射材の疲労破壊機構は以下のとおりである。すなわち、トップコーティング層と基材も含めたアンダーコーティング層との変形特性の相違に基づいて両者の界面から発生したき裂は、セラミック層に急速に成長するが、このき裂は疲労強度を支配する本質的要因ではなく、最終破壊は基材から新たに発生したき裂の成長によってもたらされる。

セラミック層のき裂が基材中に成長するか否かは、セラミック層と基材との界面の密着性の程度に強く依存するものと考えられる。すなわち、セラミック溶射のように界面の密着が弱い場合(密着強さは一般に、50~70 MPa と言われている⁽⁴⁾)、機械的応力の作用やその結果としてのセラミック層の割れによって界面が容易にはく離し、セラミック層の割れは基材中に成長することはない。逆に、界面の密着が強い場合、たとえば拡散などによる場合、表面の硬質層に発生したき裂は基材中に連続的に成長することになると考えられる。著者らは、純チタン⁽⁹⁾およびチタン合金⁽¹⁰⁾の窒化材の疲労強度評価に関する研究において、繰返し負荷によって硬質の TiN 層が割れ、それを起点としてき

裂が内部に成長していくことを観察した。一方、異種材料から成る接合材の疲労き裂進展挙動は、界面近傍において接合強度のほか硬さ、降伏点、弾性係数などの因子に起因して複雑な様相を呈することが知られている^{(11)~(14)}。本研究の TUC 材の場合、界面の密着性は TC 材よりも優れていると考えられるが、軟質のアンダーコーティング層に成長したき裂は、アンダーコーティング層よりも硬質の基材に成長することはなかった。このような挙動は、セラミック溶射材においても、界面近傍の疲労き裂成長挙動が皮膜の密着強さのみならず、材質的因子に基づく変形特性の相違にも依存していることを示すものと考えられる。

ところで、塩沢ら⁽¹⁵⁾は CVD および PVD によって TiN を炭素鋼に被覆した試験片の疲労強度を調べ、TiN 皮膜によってき裂発生が遅れ、疲労強度が上昇することを報告している。また、著者らも上記純チタンの研究⁽⁹⁾において、同様の現象を明らかにした。このように、セラミック層はき裂発生抵抗を改善する効果を有するようであるが、これは硬質のセラミック層が疲労き裂の発生に必要な基材の塑性変形を拘束することによるものと考えられる。しかし、上述の効果はセラミック層と基材の密着が強く、かつセラミック層が繰返し負荷に対して安定、すなわち容易に割れを生じない場合に期待される。セラミック溶射材の場合、これらはともに優れるとは言えないから、溶射皮膜が基材のき裂発生抵抗を改善するような効果はほとんど期待できない。前述したように、セラミック層に発生した多数のき裂は疲労強度を支配する本質的要因ではない。しかし、割れの結果としてセラミック層が引張応力を軽減、または負担しなくなるという点で大きな意味をもっている。すなわち、セラミック溶射材の疲労強度は、基本的には基材の特性によって決まると考えられる。図3(b)に示したように、皮膜を含めない応力で表示した疲労強度、とりわけ疲労限度は、TC 材や TUC 材のほうが EP 材よりも高くなるが、これはセラミック層が圧縮応力を負担し、基材の応力負担が軽減されたことによるものと考えられる。

最後に、実験結果および以上の考察に基づいて、セラミック溶射によって疲労強度の改善をはかるとすれば、繰返し負荷に対して安定で、かつ基材との密着性に優れた皮膜の形成を達成することが必要と考えられる。溶射においては、溶射条件および溶射されるセラミックそのものの特性と同時に、アンダーコーティングおよび基材に用いる材質など、多くの因子が考えられるが、トップコーティング材料としてセラミックスを用いる限り、室温の疲労強度の改善には大きな効果

は期待できず、セラミック溶射材の疲労強度としては基材の特性を考慮することで十分と考えられる。

5. 結 言

本研究では、S 45 C 基材にセラミック溶射を施し、溶射過程で生じる疲労強度の影響因子を把握できるように各処理過程ごとに静的強度および疲労強度を求め、これらの結果に基づいてセラミック溶射コーティング材の疲労強度および破壊機構について詳細に検討した。得られた結論は以下のとおりである。

(1) セラミック溶射過程における各処理、およびセラミック溶射皮膜は、静的強度にほとんど影響を及ぼさない。

(2) セラミック溶射材の疲労破壊機構は、繰返しの極めて初期にトップコーティング層と基材も含めたアンダーコーティング層との変形特性の相違に基づいて、両者の界面から発生した複数のき裂がセラミック層に成長するが、基材に連続的に成長することはなく、最終破壊は基材から新たに発生したき裂の成長によってもたらされるものである。

(3) 上記のように、早期に発生した割れのために、セラミック層は引張応力を軽減、または負担しなくなる。したがって、セラミック溶射材の疲労強度は、基本的には基材の特性によって決まる。しかし、皮膜が厚い場合には、セラミック層が圧縮応力を負担し、基材の応力負担が軽減されることによって疲労強度が若干改善される。

(4) セラミック溶射材における界面近傍の疲労き裂成長挙動は、皮膜の密着強さおよび材質的因子に基づく変形特性の相違に依存している。

最後に、本研究を遂行するにあたり、試験片の製作に多大なご協力をいただくとともに、有益な助言をいただいたブラザー工業(株)中央研究所の水野茂、木下昌彦の両氏に謝意を表する。また、卒業研究として協力された当時岐阜大学学生、村松義隆君に感謝する。

文 献

- (1) 日本機械工業連合会・大阪科学技術センター, 表面改質金属材料の利用促進及び試験・評価方法に関する調査研究報告書, (1992).
- (2) 荒田, セラミックス溶射と応用, (1990), 7, 日刊工業新聞社.
- (3) 竹田, セラミックコーティング, (1988), 179, 日刊工業新聞社.
- (4) 精密工学会 表面改質に関する調査研究分科会, 表面改質技術, (1988), 182, 日刊工業新聞社.
- (5) 納富・武田, プラズマ溶射の特性と応用, 三菱重工技報, 27-4 (1990), 362.
- (6) 武藤・ほか 2 名, 機論, 56-523, A (1990), 507.
- (7) 鈴木・ほか 2 名, 機論, 57-537, A (1991), 1062.
- (8) 中平・ほか 4 名, 第 41 期日本材料学会総会講演会前刷集, (1992-5), 239.
- (9) 戸梶・ほか 2 名, 機論, 57-534, A (1991), 268.
- (10) 戸梶・ほか 3 名, 機論, 57-542, A (1991), 2293.
- (11) 竹園・ほか 3 名, 材料, 29-320 (1980), 479.
- (12) 大路・ほか 3 名, 材料, 29-325 (1980), 1035.
- (13) 小倉・ほか 3 名, 材料, 29-326 (1980), 1128.
- (14) Suresh, S., ほか 2 名, *Scripta Met.*, in press.
- (15) 塩沢・大島, 材料, 39-442 (1990), 927.