円環圧縮試験法による WC-Co 溶射皮膜の割れ及びはく離強度評価

加藤 昌彦^{*1}, 一地 剛志^{*2}, 曙 紘之^{*1}
菅田 淳^{*1}, 三谷 栄司^{*3}

Evaluation of cracking and delamination strength of thermally sprayed WC-Co coating by ring compression test method

Masahiko KATO^{*1}, Takeshi ITTI^{*2}, Hiroyuki AKEBONO^{*1}, Atsushi SUGETA^{*1} and Eiji MITANI^{*3}^{*1} Maj. Mech. Sys. Eng., Hiroshima Univ.

1-4-1 Kagamiyama, Higashi-hiroshima-shi, Hiroshima 739-8527, Japan

^{*2} Graduate Student, Hiroshima Univ.

1-4-1 Kagamiyama, Higashi-hiroshima-shi, Hiroshima 739-8527, Japan

^{*3} SSC Co., Ltd.

26-216 Ushiroji, Tomo-cho, Fukuyama-shi, Hiroshima 720-0202, Japan

Received 23 October 2014

Abstract

In order to evaluate the cracking and delamination strength of tungsten carbide cobalt (WC-Co) coatings sprayed on ductile substrates, a ring compression test method was proposed. WC-Co coatings were sprayed on three types of steel (SS400, S45C, SCM435) rings with various outer diameters by high velocity air fuel, high velocity oxygen fuel and plasma spraying methods. During the ring compression test, the WC-Co coatings were divided by parallel cracks perpendicular to the loading direction before delamination occurred. The cracking strength of the WC-Co coatings was independent of the outer diameter of the substrate, but depended on the material of the substrate and the spraying method of the coating. The equation to evaluate the interfacial fracture toughness was derived by expanding the equation obtained for the tensile and four-point bending test methods. The interfacial fracture toughness became constant when the outer diameter of the substrate exceeded 100mm. Large values of the interfacial fracture toughness obtained for the coating, sprayed on the SS400 substrate and sprayed by the high velocity oxygen fuel method.

Key words : Ring compression test, WC-Co, Spraying, Cracking strength, Interfacial fracture toughness

1. 緒 言

機械構造部品において、しゅう動部の耐摩耗性を改善するため、表面にタングステン・カーバイド (WC-Co) サーメットが溶射されることがある。しかしながら、使用中に応力負荷や熱負荷が繰返されると、皮膜に割れやはく離がしばしば生じる。皮膜に割れやはく離が生じると皮膜の改善効果が消失するので、優れた割れおよびはく離強度を有する皮膜を開発することが重要となる。そのためには皮膜の割れおよびはく離強度を評価することも重要になる。

皮膜の割れおよびはく離強度を評価する手法には、引張試験 (ISO 14916, 1999) (JIS H8402, 2004), グリッド試験 (JIS H8300, 1999), カッピング試験 (JIS K5600-5-2, 1999) (ISO 1520, 2006) など、数多く存在する。それらの中で Kendall は (Kendall, 1975), 弾性体基材上に部分はく離皮膜がある試験片を用い、基材に引張荷重を負荷

No.14-00548 [DOI:10.1299/transjsme.14-00548], J-STAGE Advance Publication date : 22 January, 2015

^{*1} 正員, 広島大学 (〒739-8527 広島県東広島市鏡山 1-4-1)

^{*2} 広島大学大学院(現 日立造船(株))

^{*3} 正員, (有)エスエスシー (〒720-0202 広島県福山市鞆町後地 26-216)

E-mail of corresponding author: mkato@hiroshima-u.ac.jp

して皮膜をせん断はく離させる引張試験法を提案している。そして、界面き裂が進展する際のエネルギー解放率を評価する式を導出している。中佐らは、これを拡張して基材が塑性変形する場合にも適用可能なようにし（中佐他, 1995）、張らはさらにこれを拡張して曲げ試験による評価法を提案している（張他, 1999）。そして、これらにより WC-Co 溶射皮膜のはく離強度が評価されている（中佐他, 1995）（中佐他, 1996）（加藤他, 1997）（中佐他, 1998）（張他, 1999）（李他, 2002）（李他, 2004）。これら方法では試験片に平板が用いられるが、硬質皮膜の溶射がよく施される軸受け・スリーブ等は円形であり、円形部材が繰返ししゅう動にさらされて皮膜にせん断力が作用することによりはく離する場合がある。そのため、溶射装置や溶射条件が円形部材に対して最適化されている場合があり、円形試験片を用いて皮膜せん断はく離強度を評価可能であるならば工学的に高い価値を有すると考えられる。しかしながら、このような評価方法はないようである。岡崎らは円環状試験片に皮膜を溶射し、円環に引張荷重を負荷することにより、引張り方向に直交する方向の皮膜を圧縮はく離させる方法を提案している（岡崎他, 2010）。本方法は遮熱コーティングで問題となる圧縮力に起因するスポーリングはく離を取り扱っており、軸受け、スリーブ等で問題となる繰返しせん断荷重負荷によるはく離とははく離様式が異なる。

本研究では、円環状試験片に溶射した WC-Co 皮膜の割れおよびせん断はく離強度を評価可能な円環圧縮試験法を提案し、Kendall、中佐らおよび張らの解析を拡張することにより（Kendall, 1975）（中佐他, 1995）（張他, 1999）、界面破壊靱性値の計算式を得るとともに、溶射方法、基材種類および基材外径が WC-Co 皮膜の割れおよびはく離強度におよぼす影響を調べた。

2. 実験方法

試験片基材には、硬さの異なる 3 種類の鋼（JIS:SS400, JIS:S45C および JIS:SCM435, それぞれのビッカース硬さは 190, 277 および 332MPa である。）を用いた。形状は、厚さ $B_2=4.8\text{mm}$ 、幅 $b=20\text{mm}$ の円環形とし、外径 d は 25mm, 50mm, 100mm および 150mm の四種類とした。表面をグリッドブラストののち、WC-8.8mass%Co を 2 種類の高速フレーム（High velocity air fuel: HVOF, High velocity oxygen fuel: HVOF）溶射法およびプラズマ（Plasma）溶射法を使用して、厚さ $B_1=0.2\text{mm}$ の皮膜を形成させた。表 1 に成膜条件を示す。

Table 1 Spraying condition of WC-Co coating.

HVOF	Powder grain size(μm)	Chamber pressure (MPa)	Spray distance (mm)	Fuel supply(1/h)	Compressed air flow(m^3/min)
	10-38	0.408	200	15	12
HVOF	Powder grain size(μm)	Chamber pressure (MPa)	Spray distance (mm)	Oxygen pressure (MPa)	Oxygen supply pressure(MPa)
	30-45	0.965-1.034	250-300	1.33-1.35	1.33-1.35
Plasma	Powder grain size(μm)	Argon supply pressure(MPa)	Spray distance (mm)	Current(A)	Voltage(V)
	30-45	0.517	250-300	500	60-65

皮膜の圧子押込硬さ H_1 および圧子押込ヤング率 E_1 は、ナノインデント（MZT-4, (株)アカシ製）を用いて測定した。最大荷重 $F_{\max}=1000\text{mN}$ としてバーコビッチ圧子を 33.3mN/s の速度で皮膜表面から押込み、圧子荷重 F -変位 h 曲線を得、ISO 14577-1 に準拠した以下の式により求めた（ISO 14577-1, 2002）。

$$E_1 = \frac{1 - (\nu_1)^2}{2C \sqrt{A_p} - \frac{1 - (\nu_i)^2}{\sqrt{\pi} E_i}} \quad (1)$$

$$H_1 = \frac{F_{\max}}{A_p} \quad (2)$$

ここで、 C は除荷時の圧子荷重-変位曲線の勾配、 ν はポアソン比、 E は圧子押込ヤング率、 A_p は皮膜と圧子の接触面積であり、添字の1およびiは、皮膜および圧子を表す。なお、 E_i および ν_i は $1.11 \times 10^{12} \text{GPa}$ および0.07を用いた (ISO 14577-1, 2002)。

溶射皮膜の構成相の同定および残留応力の測定にX線回折装置 (MXP-3, 株式会社・サイエンス製) を使用した。構成相の同定にはCu-K α 線 (管電圧 40kV, 管電流 40mA) を用いた。残留応力の測定にはCr-K α 線 (管電圧 40kV, 管電流 40mA) を用いて $\sin^2 \psi$ -2 θ 法で測定した。回折面はWC (112) を用い、弾性係数は、700GPa (Pina, et al., 2003), ポアソン比は0.20とした (Pina, et al., 2003)。測定に際して、 ψ は円周方向に変化させた。

皮膜の割れおよびはく離強度測定は、図1に模式的に示す円環圧縮試験法により行った。万能引張試験機 (AG-50kNI, 株式会社島津製作所製) を用いて円環上方より下向きに荷重 P を徐々に負荷しながら、荷重点変位 δ を試験機のクロスヘッド変位より計測した。試験中、側面および皮膜の様子をCCDカメラ1および2により観察した。CCDカメラ1で撮影した画像より、基材中立軸の曲率半径 ρ を求めた。

Fig. 1 Schematic illustration of ring compression test

3. 実験結果

3・1 X線回折

HVAF 溶射皮膜, HVOF 溶射皮膜およびプラズマ溶射皮膜の構成相同定のため、X線回折を行い得られた回折プロファイルを図2に示す。図には、WC-Co粉末で得られた回折プロファイルも示している。HVAF 溶射皮膜およびHVOF 溶射皮膜では、Co, WおよびCで構成される化合物からの僅かなピークと、WCおよびCoからの強いピークが検出され、WC-Coの殆どは酸化および脱炭されることなく基材に堆積している。一方、これらに比べ溶射温度が高いプラズマ法により溶射した皮膜では (蓮井, 1996), WC-Coからのピークが減少し、WCが脱炭して形成された、 W_2C やCo, W, C化合物からのピークが検出される。

3・2 ヤング率および硬さ

HVAF 溶射法でSS400, S45CおよびSCM435基材に溶射した皮膜の圧子押込ヤング率 E_I および圧子押込硬さ H_I をナノインデンテーション法により求めた結果を、基材外径 d で整理して図3に示す。なお、図中のプロットは10箇所の押込みで得た値の平均であり、エラーバーの上限および下限は最大および最小値に対応する。いずれの溶射皮膜の圧子押込ヤング率および圧子押込硬さともに、基材外径によらず一定となる。また、基材種類が異なっても圧子押込ヤング率および圧子押込硬さにはほとんど差はない。次に、各種方法でSCM435基材に溶射した皮膜の圧子押込ヤング率 E_I および圧子押込硬さ H_I をナノインデンテーション法により求めた結果を、基材外径 d で整理して図4に示す。図3と同様、いずれの溶射皮膜の圧子押込ヤング率および圧子押込硬さも、基材外径によらず一定となる。WC-Co皮膜の圧子押込ヤング率およびビッカース硬さ HV の文献値は、それぞれ

Fig. 2 X-ray diffraction patterns from WC-Co powder and WC-Co coatings. Most of the WC-Co powder is deposited on the substrate without oxidation or decomposition for the HVOF and HVAF sprayings. However, the WC-Co powder is decomposed by the plasma spraying.

Fig. 3 Indentation hardness and indentation modulus of WC-Co coatings (substrate: SS400, S45C, SCM435). Both the indentation hardness and indentation modulus are independent of outer diameter of substrate. The influence of the material of the substrate on the indentation hardness and indentation modulus is negligibly small.

Fig. 4 Indentation hardness and indentation modulus of WC-Co coatings (spraying method: HVAF, HVOF, Plasma). Large values of both the indentation hardness and indentation modulus are observed for the HVOF sprayed coating, and small values are seen for the plasma sprayed coating.

200-300GPa および 1.3-1.5GPa 程度であり (Chivavibul, et al., 2007), 本研究における HVOF 溶射皮膜および HVAF 溶射皮膜で得られた値はこれらに近い ($HV \approx 0.0926H_I$ の関係により換算した (ISO 14577-1, 2002)) が, 引張試験等で得た値に比べると高いようである. プラズマ溶射皮膜のヤング率および硬さが低いのは, WC の脱炭により

構成層が変化したことの影響が大きいと考えられる。HVOF 溶射皮膜に比べ HVAF 溶射皮膜のヤング率および硬さが高いのは、HVOF 溶射法の方が HVAF 溶射法に比べ高い粒子速度となるため（蓮井, 1996）、その分緻密化した影響が考えられる。また、後述のように、皮膜には圧縮残留応力が存在する。圧縮残留応力は微小ビッカース硬さを増加させる（香川, 西本, 1990）。その程度は 30MPa の圧縮残留応力でおよそ 10MPa 上昇するのみであるので（香川, 西本, 1990）、残留応力が硬さにおよぼす影響はわずかであると考えられる。

3・3 残留応力

基材種類および外径が残留応力におよぼす影響を調べるため、基材外径 d を 25mm～150mm とした S45C, SS400 および SCM435 基材に HVAF 法により溶射した WC-Co 皮膜の残留応力 σ_H の測定を行なった。基材外径で整理した結果を図 5 に示す。残留応力は、基材外径によらずほぼ一定となる。基材種類による残留応力の差は 50MPa 程度と小さい。溶射は、基材種類ごとのバッチで行われたので、この残留応力の差異は成膜バッチごとのばらつきであると推定される。

溶射方法が残留応力 σ_H におよぼす影響を調べるため、SCM435 基材に各種方法で溶射した結果を図 6 に示す。なお、プラズマ溶射皮膜については、解析に使用可能な回折ピークが得られなかったため、評価していない。HVOF 溶射法の残留応力も、HVAF 溶射法と同様に基材外径によらないが、HVAF 溶射法に比べると大きな圧縮残留応力となる。一般に、高速フレーム溶射により発生する残留応力は半熔融粒子によるピーニング効果が大いと考えられる。HVOF 溶射法は HVAF 溶射法よりも溶射粒子の速度が高いので、この結果は粒子速度が高い HVOF 溶射皮膜では溶射粒子のピーニング効果がより大きいことに対応すると考えられる（蓮井, 1996）。また、HVOF 溶射皮膜を X 線回折で測定した値は約 200MPa であり（Santana, et al., 2008）、本実験で得られた絶対値はこれよりも幾分大きいようである。

Fig. 5 Residual stress in WC-Co coatings (substrate: SS400, S45C, SCM435). The residual stress of the coating is independent of outer diameter of substrate, and the difference among substrate material is small.

Fig. 6 Residual stress in WC-Co coatings (spraying method: HVAF, HVOF). The compressive residual stress for the HVOF sprayed coating is larger than that for the HVAF sprayed coating.

3・4 皮膜の割れ・はく離の様子及び変形挙動

円環圧縮試験を行った際の皮膜表面の様子の例（HVAF 溶射法, SS400 基材, $d=150\text{mm}$ ）を図 7 に示す。荷重 P が 2360N で引張荷重作用方向に垂直に割れを生じて、皮膜は短冊状領域に分割される。き裂本数は荷重の増加とともに増加し、やがては皮膜と基材界面ではく離する（ $P=2360\text{N}$ および 2400N では、き裂を強調している。また、また、同一のき裂を白矢印で示す。）。基材が異なる場合も同様の結果が得られた。この結果は、引張および曲げ試験で得られたものと同様である（中佐他, 1996）（張他, 1999）。

Fig. 7 Surface of WC-Co coating deposited by HVOF spraying during ring compression test (substrate: SS400, $d=150\text{mm}$). The WC-Co coating is divided by cracks perpendicular to the loading direction, and the number of the cracks increases with increasing tensile load. When the load reaches 2730N, delamination of the coating occurs.

溶射法が皮膜の割れおよびはく離の様子におよぼす影響について見るため、 $d=150\text{mm}$ のSCM435基材にHVOF溶射法、HVOF溶射法およびプラズマ溶射した試験片を用いて円環圧縮試験を行った。はく離を生じた時点の代表例を図8に示す。(b)HVOF溶射皮膜は(a)HVOF溶射皮膜と同様に皮膜に割れが生じた後ははく離するが、はく離荷重がHVOF溶射皮膜のそれよりも高いとともに、皮膜に生じる割れ間隔が狭い。一方、(c)プラズマ溶射皮膜では、HVOF溶射皮膜およびHVOF溶射皮膜とは異なり、皮膜に割れを生じることなく、一部のはく離のみである。このように、本方法の皮膜はく離様式は、岡崎らが提案している遮熱コーティングを成膜した円環に引張荷重を負荷し、皮膜を圧縮はく離（スポーリングはく離）させる方法のそれとは異なる（岡崎他，2010）。

Fig. 8 Surface of WC-Co coating at delamination (substrate: SCM435, $d=150\text{mm}$). The delamination of the WC-Co coating occurs after the cracking for the HVOF and HVOF spraying. However, for the plasma sprayed coating, delamination occurs without cracking.

Fig. 9 Load-displacement curve obtained by ring compression test. The load linearly increases with increasing displacement until the beginning of the plastic deformation of the substrate. Cracking of the coating occurs after the beginning of the plastic deformation. The curves obtained by the finite element calculation and analysis are shown in the figure.

3・5 円環の変形挙動

荷重 P -変位 δ 曲線の代表例として、図 7 に示した試験片 ($d=150\text{mm}$) および基材直径 d が 100mm のそれらを図 9 に示す。試験開始直後、変位は荷重の増加とともに線形に増加するが、やがては基材が塑性変形を開始して曲線の勾配は徐々に低下する。皮膜の割れは勾配の低下ののち（基材が塑性変形を開始したのち）生じ、荷重の増加とともに皮膜は繰返し分割され、やがて皮膜ははく離する。また、基材直径が 100mm では、 150mm と比べ荷重が増加し変位が低下する。

4. 考 察

4・1 き裂間隔外挿法による皮膜割れ強度評価

皮膜の割れ強度を簡便に評価するため、顔らが提案したき裂間隔外挿法を用いた（顔他，2001）。本方法は、基材にひずみを徐々に負荷し、その際に皮膜に生じる割れの増加の様子も考慮して皮膜割れ強度を推定するものである。種々の外径および基材に HVAF 溶射した皮膜について、き裂本数 L をライン切断法により計測し、 L の逆数と皮膜表面のひずみ ε_1 の関係を求めた結果の例を図 10 に示す（き裂本数はおよそ 12mm の範囲を計測した。）。基材外径 50mm および 150mm において、中心と上下端でのひずみの差を材料力学的に計算すると、それぞれ 11% および 3.7% 低下する。しかしながら、皮膜割れ発生直後のき裂は中心部近傍に限定され、ひずみの差は小さくなるので、ひずみはこれら値よりも小さな誤差であると考えられる。なお、 ε_1 は、 ρ および ρ_0 を基材中立軸の曲率半径および初期曲率半径として、以下の材料力学の式により求めた。

$$\varepsilon_1 = \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} \right) \left(\frac{B_1 + B_2}{2} \right) \quad (3)$$

いずれの基材外径においても、き裂間隔は皮膜表面のひずみの増加に従い単調に減少する。図より、 $1/L=0$ のときのひずみ ε_{1c} を求め、これにナノインデンタにより求めた皮膜の圧子押込ヤング率 E_1 を乗じることにより、皮膜割れ強度 σ_{1c} を求めた。S45C 基材試験片および SCM435 基材試験片も同様に求め、皮膜の割れ強度を基材外径で整理した結果を図 11 に示す。いずれの基材でも、皮膜の割れ強度は基材外径によらず一定となる。SCM435 基材では強度がやや低下する。

Fig. 10 Relationship between inverse of crack interval and strain in coating (substrate: SS400). Inverse of the crack interval monotonically increases with increasing the strain of the coating for every specimen.

次に、溶射方法が皮膜割れ強度におよぼす影響を調べるため、SCM435 基材に各種方法で溶射した皮膜を評価した結果を図 12 に示す。なお、プラズマ溶射皮膜は皮膜の割れが観察されなかったため、皮膜割れ強度を評価していない。HVOF 溶射皮膜もまた、HVAF 溶射皮膜と同様基材外径には依存しない。また、HVOF 溶射皮膜の割れ強度と HVAF 溶射皮膜のそれは同程度となる。き裂間隔外挿法で簡易推定した皮膜割れ強度は残留応力に影響され、皮膜に残留応力が存在すれば、皮膜割れ強度はこの分重畳する。WC-Co 溶射皮膜の残留応力は、皮膜と基

材の線膨張係数の不一致から起こる熱応力と溶射粒子の衝突・急冷により生ずる内部応力が重畳したものであるとされる (Stokes and Looney, 2004). 本実験において、皮膜の割れは基材が塑性変形した後起こるので、熱応力のほとんどは解放され内部応力が残留するのみであると推定される. 図 5 に示した残留応力は、基材が異なっても 100MPa 程度の差しか生じていない. したがって、図 11 に示した皮膜割れ強度に残留応力が与える影響は、熱応力が解放された分さらに小さくなるので僅かとなり、SCM435 の割れ強度が低いのは残留応力の影響によるものではないと考えられる. 溶射方法が異なると、図 6 に示したように残留応力は大きく異なるが、図 12 に示した割れ強度が同程度となることも、残留応力の殆どが解放されたことを示すと考えられる. 図 11 で見られた基材種類による割れ強度の差異の理由は明確ではないが、可能性の一つとして成膜バッチごとのばらつきがあったと考えられる. この点については今後検討する必要がある.

Fig. 11 Relationship between outer diameter of substrate and cracking strength of WC-Co coatings (substrate: SS400, S45C, SCM435). The cracking strength of the coating is independent of outer diameter of substrate.

Fig. 12 Relationship between outer diameter of substrate and cracking strength of WC-Co coatings (spraying method: HVOF, HVOF). The influence of the spraying method on the cracking strength of the coating is small.

4・2 基材変形挙動の弾塑性解析及び有限要素解析

円環圧縮試験により HVOF 溶射皮膜のはく離強度を 4・3 節で述べる方法で求めるためには、基材変形特性を知る必要がある. そこで、円環圧縮試験により得られる荷重 P -変位 δ 曲線より基材変形特性を推定した.

円環圧縮試験では、荷重-変位曲線より基材変形特性の厳密な値を解析的に得ることは容易ではない. そこでまず、汎用有限要素解析コード (MARC2003, MSC Software Co.) を用いて円環状基材の 1/4 領域をモデル化して荷重-変位曲線の解析を行った (四角形要素, 節点数 1305, 要素数 1152). 基材は弾塑性体または剛塑性体とし、塑性変形領域を直線硬化材として取扱った. 基材降伏応力 σ_{ys2} および基材塑性係数 E_{p2} を種々の値に変えて解析を行い、実験結果と適合させた. なお、基材弾性係数 E_{e2} は鋼について知られている 205GPa とした. $d=150\text{mm}$, SS400 基材について解析を行った結果を図 9 に実線で示す. 基材を弾塑性体とした解析結果は実験結果と極めてよく適合し、降伏応力 $\sigma_{ys2}=3.6 \times 10^2 \text{MPa}$ および塑性係数 $E_{p2}=4.0 \text{GPa}$ が得られる. 基材を剛塑性体として近似しても、降伏応力および塑性係数は、これらに近い $3.4 \times 10^2 \text{MPa}$ および 4.0GPa が得られる.

上述のように、有限要素解析を用いると基材変形特性を精度よく推定可能であるが、解析に多大な時間を要する. 基材変形特性を簡略に推定できるように、基材を剛塑性体と近似して荷重 P と変位 δ の関係を材料力学的に計算した. 得られた結果を以下に示す.

$$P = \frac{E_{p2} I}{2 \left(\frac{\pi}{8} - \frac{1}{\pi} \right) \rho_0^3} \delta + \frac{2b \left(\frac{B_2}{2} \right)^2 \sigma_{ys2}}{\left(\frac{\pi}{8} - \frac{1}{\pi} \right) \rho_0} \left(\sin \cos^{-1} \left(\frac{2}{\pi} \right) - \frac{2 \cos^{-1} \left(\frac{2}{\pi} \right)}{\pi} \right) \quad (4)$$

ここで、 I は基材の断面2次モーメントである。

式(4)を用いて実験結果に適合させた例を図9にあわせて示す。降伏応力および塑性係数は、 $3.5 \times 10^2 \text{MPa}$ および 4.0GPa と、有限要素解析結果と近い値が得られる。

4・3 界面破壊靱性値の導出

部分はく離皮膜を有する試験片に対して Kendall が提案した引張試験の解析、およびこれを中佐らおよび張らが拡張した解析を参考に (Kendall, 1975) (中佐他, 1995) (張他, 1999), 円環試験片の解析を行う。図13に弾塑性体基材に弾性体皮膜が溶射された円環の1/4モデルを示す。この円環のA点に荷重が負荷され、基材の内部は弾性変形範囲内であるが、表面近傍は塑性変形を生じている。断面BB'上において皮膜と基材界面から中立軸までの距離が η_0 であるとする。中立軸からの距離を η とすると、曲り梁のひずみ量は厳密には η からの距離に比例しないが、 ρ_0 に比べて B_1 および B_2 は十分小さいので、ひずみは η に比例すると近似する。中立軸から弾塑性変形の境界までの距離を y_1 とし、 $\eta=y_1$ における応力およびひずみを σ_{ys2} および ε_{ys2} とする。基材の塑性変形領域を直線硬化材とし、異なる二つの弾性領域を有する弾性体として取り扱う。皮膜および基材内の応力分布は、以下のようにあらわせる。

Fig. 13 Quarter model of ring compression test method. Stress and strain distributions at BB' plane are shown. It is assumed that strain lineally increases with increasing the distance from the neutral axis

$$\begin{aligned} \sigma &= E_{e1} \varepsilon = E_{e1} \frac{\eta}{\rho} & (\eta_0 < \eta \leq \eta_0 + B_1) \\ \sigma &= \sigma_{ys2} f(\varepsilon / \varepsilon_{ys2}) = E_{e2} \varepsilon_{ys2} f(\varepsilon / \varepsilon_{ys2}) & (y_1 < \eta \leq \eta_0, \quad \eta_0 - B_2 < \eta \leq -y_1) \\ f(\varepsilon / \varepsilon_{ys2}) &= (\text{sgn } \varepsilon)(1 - \beta) + \beta(\varepsilon / \varepsilon_{ys2}) = (\text{sgn } \varepsilon)(1 - \beta) + \beta \left(\frac{\eta}{\rho' \varepsilon_{ys2}} \right), \\ \beta &= \frac{E_{p2}}{E_{e2}}, \quad (\text{sgn } \varepsilon) = \begin{cases} 1 & \text{if } \varepsilon > 0 \\ -1 & \text{if } \varepsilon < 0 \end{cases} \\ \sigma &= E_{e2} \varepsilon = E_{e2} \frac{\eta}{\rho} & (-y_1 < \eta \leq y_1) \end{aligned} \quad (5)$$

η_0 は、断面BB'内での力およびモーメントの釣り合いより、以下のようになる。

$$\eta_0 = \frac{(1-\beta)E_{e2}\varepsilon_{ys2}B_2 + \frac{\beta E_{e2}B_2^2}{2\rho'} - \frac{E_{e1}B_1^2}{2\rho'} - \frac{P}{2b}}{2(1-\beta)E_{e2}\varepsilon_{ys2} + \frac{\beta E_{e2}B_2}{\rho'} + \frac{E_{e1}B_1}{\rho'}}$$

$$\frac{1}{\rho'} = \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} \quad (6)$$

次に、皮膜が部分はく離する場合を考える。図 14 に部分はく離皮膜を有する試験片モデルを示す。水平方向の中心線近傍で、皮膜が長さ a だけすではく離しているとし、はく離している基材領域の曲率半径を ρ_C 、皮膜がまだはく離していない領域の曲率半径を ρ_{AB} ($=\rho$) とする。はく離き裂先端の微小な皮膜領域 A と基材領域 B に着目し、圧縮荷重の負荷により Δa の部分に新たなはく離が生じる過程での自由エネルギー変化を求める。

Fig. 14 A specimen with partially delaminated coating under ring compression. The partially delamination of the coating with a length of a , propagates at an additional increment of Δa

まず、皮膜のはく離による表面エネルギーの増加分 ΔW_{I2} は、単位面積当たりの表面エネルギーを γ_{I2} とすると、

$$\Delta W_{I2} = 2b\gamma_{I2}\Delta a \quad (7)$$

である。

次に、皮膜のはく離によって皮膜領域 A から弾性ひずみが解放されることによるエネルギーの変化 ΔU_A は、

$$\Delta U_A = -\frac{bE_{e1}}{6} \left(\frac{1}{\rho_{AB}} - \frac{1}{\rho_0} \right)^2 \left\{ (\eta_0 + B_1)^3 - \eta_0^3 \right\} \Delta a \quad (8)$$

となる。

また、 Δa の領域の皮膜がはく離すると、基材領域 B の曲率半径は ρ_{AB} から増加して既に皮膜はく離が生じている領域 C の曲率半径 ρ_C と等しくなる。この過程での基材の弾塑性ひずみエネルギーの増加分 ΔU_B は、

$$\Delta U_B = \frac{bE_{e2}}{6} \left(\frac{1}{\rho_C} - \frac{1}{\rho_0} \right)^2 \left\{ 2(1-\beta)\varepsilon_{ys2}^3 \rho_C^3 + \beta(B_2 - \eta_{0C})^3 + \beta\eta_{0C}^3 \right\} \Delta a$$

$$- \frac{bE_{e2}}{6} \left(\frac{1}{\rho_{AB}} - \frac{1}{\rho_0} \right)^2 \left\{ 2(1-\beta)\varepsilon_{ys2}^3 \rho_{AB}^3 + \beta(B_2 - \eta_0)^3 + \beta\eta_0^3 \right\} \Delta a \quad (9)$$

となる。ここで、 η_{0C} は、領域 C における基材界面から中立軸までの距離であり、式(6)中の $B_1=0$ とすれば直ちに求まる。

外力がなす仕事 ΔL は、以下の通りである。

$$\Delta L = \frac{Pr_x}{2} \left(\frac{1}{\rho_C} - \frac{1}{\rho_{AB}} \right) \Delta a \quad (10)$$

ここで, r_x は, 荷重負荷方向に直交する方向の中立軸半径である.

自由エネルギーの変化 ΔF は, $\Delta F = \Delta W_{12} + \Delta U_A + \Delta U_B - \Delta L$ であり, 一定の荷重 P のもとで, 安定なはく離長さ Δa が存在するための条件 $\partial(\Delta F)/\partial(\Delta a) = 0$ より, 界面エネルギー解放率が求まる. 皮膜はく離時の界面エネルギー解放率 (界面エネルギー解放率の限界値) より, 界面破壊靱性値の計算式 G_C が以下のように求まる.

$$\begin{aligned} G_C = 2\gamma_{12,d} = & \frac{E_{e1}}{6} \left(\frac{1}{\rho_{AB,d}} - \frac{1}{\rho_0} \right)^2 \left\{ (\eta_{0,d} + B_1)^3 - \eta_{0,d}^3 \right\} \\ & - \frac{E_{e2}}{6} \left(\frac{1}{\rho_{C,d}} - \frac{1}{\rho_0} \right)^2 \left\{ 2(1-\beta)\varepsilon_{ys2}^3 \rho_{C,d}^3 + \beta(B_2 - \eta_{0C,d})^3 + \beta\eta_{0C,d}^3 \right\} \\ & + \frac{E_{e2}}{6} \left(\frac{1}{\rho_{AB,d}} - \frac{1}{\rho_0} \right)^2 \left\{ 2(1-\beta)\varepsilon_{ys2}^3 \rho_{AB,d}^3 + \beta(B_2 - \eta_{0,d})^3 + \beta\eta_{0,d}^3 \right\} \\ & + \frac{P_d r_x}{2b} \left(\frac{1}{\rho_{C,d}} - \frac{1}{\rho_{AB,d}} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

なお, 添字の d は, 皮膜はく離時の値を表す.

本解析では, 皮膜はく離すると曲げによる基材の塑性変形が進行するが, 基材の除荷は生じないので, 直線硬化材を弾性係数の異なる二つの弾性領域をもつ弾性体として取り扱った (中佐他, 1995) (中佐他, 1996) (張他, 1999). また, 戸谷らの解析によると四点曲げを受ける積層梁の界面はく離におけるエネルギー解放率はモード I および II の混合モードであり, エネルギー解放率に占めるモードの割合はく離き裂の長さに依存せずほぼ一定である (戸谷他, 1991). 本研究で得られる値もこれと同様モード I および II の混合モードであると推定される.

また, 領域 A の皮膜はく離前後で荷重が一定であることより, ρ_{AB} と ρ_C の間には, 以下の関係が導ける.

$$\begin{aligned} \rho_C' = & \frac{1}{\frac{2\varepsilon_{ys2}(2\eta_0 - B_2) \left\{ (1-\beta) + \frac{B_2\beta}{2\rho_{AB}'\varepsilon_{ys2}} \right\}}{B_2\beta(2\eta_{0C} - B_2)} + \frac{B_1E_{e1}(2\eta_0 + B_1)}{B_2\beta E_{e2}\rho_{AB}'(2\eta_{0C} - B_2)} - \frac{2(1-\beta)\varepsilon_{ys2}}{B_2\beta}} \\ \frac{1}{\rho_{AB}'} = & \frac{1}{\rho_{AB}} - \frac{1}{\rho_0}, \quad \frac{1}{\rho_C'} = \frac{1}{\rho_C} - \frac{1}{\rho_0} \end{aligned} \quad (12)$$

上式を用いると, $\rho_{AB,d}$ と $\rho_{C,d}$ の関係が得られる.

種々の基材に HVAF 溶射した皮膜の実験結果より P_d , $\rho_{AB,d}$ および r_x を求め, これらを式(11)および式(12)に代入して, 界面破壊じん性値を評価した結果を図 15 に示す. なお, 計算に際して E_{pl} はナノインデンテーション試験で求めた圧子押込みヤング率を用い, E_{p2} および σ_{ys2} は, 図 9 に例示するような曲線を各試験片ごとに得, 式(4)を用いて求めた. 図中の矢印は, 界面破壊じん性値が 30kJ/m^2 を上回っていることを意味する (図中に計算値を付記する). 界面破壊じん性値は, 基材硬度が高い SCM435 基材で最も小さく基材硬度が最も低い SS400 基材で最も大きくなる. これは, 溶射皮膜の密着強度は基材硬度が低下するほど向上するという一般的な理解と矛盾しない結果であり, 基材硬度が低下すると, 硬質皮膜からなる溶射粒子が軟質基材に食い込むアンカー効果が増加することによって考えられる (李他, 2004). 図 16 に示す SCM435 基材に種々の方法で溶射した試験片の結果も同様に, 基材外径がおおよそ 100mm を超す場合は, 基材外径によらず一定となる. 基材外径が小さい場合 (d/B_2 が小

さい場合), 界面破壊じん性値が一定とならないのは, 界面破壊じん性値導出に際し, 基材ひずみ分布を中立軸からの距離に線形に変化すると近似したが, d/B_2 が小さくなるとこの近似が妥当でなくなることの影響が大きいと考えられ, 本評価法は基材外径がおおよそ 100mm 以上 (d/B_2 が 20 以上) で適用可能であると考えられる. また, 界面破壊じん性値は溶射速度の最も高い HVOF 溶射皮膜が最も高く, 溶射速度が最も低いプラズマ溶射皮膜が最も低く, WC-Co 皮膜の界面破壊じん性値は, 溶射速度の影響をうけることがわかる. 溶射速度が増加すると溶射粒子の運動エネルギーが増加し, アンカー効果が増加するためと考えられる. また, プラズマ溶射皮膜では, 脱炭により皮膜の物性が変化した影響もあると考えられる. また, HVOF 溶射皮膜の界面破壊じん性値は, 張らが WC-Co 皮膜を熱間加工用合金工具鋼に HVOF 溶射した試験片の平板の曲げ試験で得た界面破壊靱性値 (膜厚 200 μm で 8kJ/m^2) よりやや高い (張他, 1999). なお, 張らは, 皮膜のヤング率に曲げ試験から組合せ梁の理論より決定した値 ($1.63 \times 10^5 \text{MPa}$) を用いており, 本研究で用いた値はこれより高い. これはナノインデンテーション法を用いたためであると考えられる. ナノインデンテーションでは, 圧子押し込み位置が平坦でないと測定を行えないため, 緻密な位置のヤング率を選択的に求めることや, 圧子押し込みによる皮膜の圧密化の影響等によると考えられる. 試みに, 皮膜ヤング率を張らの値を用いて計算すると (HVOF, SCM435 基材, $d=150\text{mm}$), おおよそ 16% 低い 8.4kJ/m^2 が得られる. この値は張らが得た値と 5% の差でしかなく, よく一致している.

Fig. 15 Relationship between outer diameter of substrate and interfacial fracture toughness of WC-Co coatings (substrate: SS400, S45C, SCM435). The interfacial fracture toughness becomes constant value when the outer diameter of the substrate exceeds 100mm. Large value of the interfacial fracture toughness is obtained for the coating sprayed on the SS400 substrate.

Fig. 16 Relationship between outer diameter of substrate and interfacial fracture toughness of WC-Co coatings (spraying method: HVOF, HVOF, plasma). The influence of the spraying method on the interfacial fracture toughness is clearly observed.

以上より、円環圧縮試験法を用いると基材種類および溶射法が WC-Co 溶射皮膜の割れおよびはく離強度におよぼす影響を評価可能であることがわかった。

5. 結 言

円環状の種々の基材に HVAF 法, HVOF 法およびプラズマ法により WC-Co 皮膜を溶射し、円環圧縮試験を行った。き裂間隔外挿法により皮膜の割れ強度を評価するとともに、平板状試験片で導出されていた界面破壊じん性値評価式を円環状試験片に適用可能なように拡張し、導出した評価式に基づいて評価を行った。また、皮膜のヤング率および硬さをナノインデントにより求めるとともに、X 線回折法により相同定および残留応力を評価した。得られた結果は以下の通りである。

(1)圧縮荷重の増加とともに、基材が塑性変形を開始したのち、皮膜には荷重負荷方向に垂直なき裂により短冊状領域に分割されたのち、皮膜がはく離する。分割間隔は溶射方法により異なり、HVOF 溶射皮膜の方が HVAF 溶射皮膜より狭くなる。

(2)き裂間隔外挿法により推定した WC-Co 皮膜の割れ強度は、基材外径に依存せず、溶射方法および基材種類に依存する。

(3)円環圧縮試験において基材が塑性変形しながら皮膜はく離が生じるときの界面破壊じん性値を、Kendall, 中佐らおよび張らの解析を拡張した式を用いて評価を行った結果、基材外径が 100mm 以上の場合、基材外径によらず一定となる。界面破壊じん性値は、基材硬度が低い SS400、および溶射速度が高い HVOF 溶射皮膜で大きくなる。

(4)引張試験、四点曲げ試験と同様、円環圧縮試験によっても WC-Co 溶射皮膜のはく離強度を評価できる。

謝 辞

試験片への溶射に際して、(株) 共進サーフェーシングの協力を得た。記して謝意を表す。

文 献

- Chivavibul, P., Watanabe, M., Kuroda, S. and Shinoda, K., Effects of carbide size and Co content on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC-Co coatings, Surface and Coatings Technology, Vol.202 (2007), pp.509-521.
- 蓮井淳, 溶射工学, 産報出版 (1996).
- ISO 14577-1, Metallic materials -instrumented indentation test for hardness and materials parameters- Part 1: Test method (2002).
- ISO 14916, Thermal spraying - determination of tensile adhesive strength (1999).
- ISO 1520, Paints and varnishes -- cupping test (2006).
- JIS H 8402, 溶射皮膜の引張密着強さ試験方法 (2004).
- JIS H 8300, 亜鉛, アルミニウム及びそれらの合金溶射—溶射皮膜の品質 (1999).
- JIS K 5600-5-2, 塗料一般試験方法—第 5 部: 塗膜の機械的性質—第 2 節: 耐カップピング性 (1999).
- 香川勝一, 西本廉, ビッカース硬さ測定による残留応力の評価-弾性応力とビッカース硬さの相関-, 精密工学会誌, Vol.56, No. 9 (1990), pp.1698-1704.
- 加藤昌彦, 中佐啓治郎, 江河史晃, 蒲田政信, 原 信彦, 高速フレイム溶射した WC 皮膜のはく離強度に及ぼす熱サイクルの影響, 材料, Vol.46, No.3(1997), pp.315-321.
- Kendall, K., Transition between cohesive and interfacial failure in a laminate, Proceedings of the Royal Society London, Vol.A.344 (1975), pp.287-302.
- 李成為, 加藤昌彦, 中佐啓治郎, 張東坤, 高压高速フレイム溶射 WC-Co 皮膜のはく離強度に及ぼす繰返し面圧の影響, 材料, Vol.51, No.8(2002), pp.892-899.
- 李成為, 加藤昌彦, 中佐啓治郎, 高压高速フレイム溶射 WC-Co 皮膜のはく離強度に及ぼす基材脱炭層の影響, 材料, Vol.53, No.3(2004), pp.313-320.

- 中佐啓治郎, 高田宗一郎, 市後博造, 引張試験によるぜい性コーティング皮膜の界面強度評価, 材料, Vol.44, No.498(1995), pp.321-326.
- 中佐啓治郎, 加藤昌彦, 江河史晃, 蒲田政信, 原 信彦, 高速フレイム溶射した WC 皮膜の割れ過程とはく離強度, 材料, Vol.45, No.6(1996), pp.680-686.
- 中佐啓治郎, 加藤昌彦, 張 東坤, 江河史晃, 高速フレイム溶射した WC-Co 皮膜のはく離強度に及ぼす腐食雰囲気の影響, 材料, Vol.47, No.2(1998), pp.204-207.
- 岡崎 正和, 山岸 郷志, 刑部 真和, 深沼 博隆, しゃ熱コーティング膜の新密着強度評価手法, 日本機械学会論文集 A 編, Vol.76, No.767(2010), pp.824-830.
- Pina, J., Dias, A. and Lebrun, J.L., Study by X-ray diffraction and mechanical analysis of the residual stress generation during thermal spraying, Materials Science and Engineering Vol.A347 (2003), pp.21-31
- Santana, Y.Y., Renault, P.O., Sebastiani, M., La Barbera, J.G., Lesage, J., Bemporad, E., Le Bourhis, E., Puchi-Cabrera, E.S. and Staia, M.H., Characterization and residual stresses of WC-Co thermally sprayed coatings, Surface and Coatings Technology, Vol.202 (2008), pp.4560-4565.
- Stokes, J. and Looney, L., Residual stress in HVOF thermally sprayed thick deposits, Surface and Coatings Technology Vol.177-178 (2004), pp.18-23.
- 戸谷眞之, 小野孝, 宮脇正, 桐岡健, 三点および四点曲げを受ける積層ばりのはく離解析, 日本機械学会論文集, Vol.A-57, No.540 (1991), pp.1822-1828.
- 顔旭, 加藤昌彦, 中佐啓治郎, 岡田憲幸, 「亀裂間隔外挿法」による工業用純チタンの窒化層およびほう化層の割れ強度評価, 熱処理, Vol.41, No.2 (2001), pp.86-92.
- 張東坤, 加藤昌彦, 中佐啓治郎, 四点曲げ試験によるぜい性コーティング皮膜のはく離強度評価, 材料, Vol.48, No.6(1999), pp.636-642.

References

- Chivavibul, P., Watanabe, M., Kuroda, S. and Shinoda, K., Effects of carbide size and Co content on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC-Co coatings, Surface and Coatings Technology, Vol.202 (2007), pp.509-521.
- Hasui, J., Yousya kougaku, Sanpo Publications (1996) (in Japanese).
- ISO 14577-1, Metallic materials -instrumented indentation test for hardness and materials parameters- Part 1: Test method (2002).
- ISO 14916, Thermal spraying - determination of tensile adhesive strength (1999).
- ISO 1520, Paints and varnishes -- cupping test (2006).
- JIS H 8402, Test methods of tensile adhesive strength for thermal-sprayed coatings (2004) (in Japanese).
- JIS H 8300, Thermal spraying-Zinc, aluminium and their alloys (1999) (in Japanese).
- JIS K 5600-5-2, Testing methods for paints-Part 5 : mechanical properties of film-section 2 : cupping test (1999) (in Japanese).
- Kagawa, M. and Nishimoto, K., A method for evaluating the residual stress from hardness variations : correlation of elastic stress and Vickers microhardness, Journal of the Japan Society for Precision Engineering, Vol.56, No. 9 (1990), pp.1698-1704 (in Japanese).
- Kato, M., Nakasa, K., Egawa, F., Kamata, M. and Hara, N., Effect of heat cycles on the delamination strength of WC film coated by high-velocity flame spraying, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.46, No.3(1997), pp.315-321 (in Japanese).
- Kendall, K., Transition between cohesive and interfacial failure in a laminate, Proceedings of the Royal Society London, Vol.A.344 (1975), pp.287-302.
- Li, C., Kato, M., Nakasa, K. and Zhang, D., Effect of cyclic surface pressure on delamination strength of WC-Co coating sprayed by HP-HVOF, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.51, No.8(2002), pp.892-899 (in Japanese).
- Li, C., Kato, M. and Nakasa, K., Effect of decarburized layer on delamination strength of WC-Co coating sprayed by HP-HVOF, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.53, No.3(2004), pp.313-320 (in Japanese).
- Nakasa, K., Takata, S. and Ichigo, H., Evaluation of interfacial strength of brittle coating films by tensile test, Journal of the

Society of Materials Science, Japan, Vol.44, No.498(1995), pp.321-326 (in Japanese).

- Nakasa, K., Kato, M., Egawa, F., Kamata, M. and Hara, N., Cracking process and delamination strength of WC film coated by high-speed flame spraying, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.45, No.6(1996), pp.680-686 (in Japanese).
- Nakasa, K., Kato, M., Zhang, D. and Egawa, F., Effect of corrosive environment on the delamination strength of WC-Co coating deposited by high-velocity flame spraying, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.47, No.2(1998), pp.204-207 (in Japanese).
- Okazaki, M., Yamagishi, S., Osakabe, M. and Fukunuma, H., A new testing method to evaluate adhesion strength of ceramic top coat in TBCs, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A, Vol.76, No.767(2010), pp.824-830 (in Japanese).
- Pina, J., Dias, A. and Lebrun, J.L., Study by X-ray diffraction and mechanical analysis of the residual stress generation during thermal spraying, Materials Science and Engineering Vol.A347 (2003), pp.21-31
- Santana, Y.Y., Renault, P.O., Sebastiani, M., La Barbera, J.G., Lesage, J., Bemporad, E., Le Bourhis, E., Puchi-Cabrera, E.S. and Staia, M.H., Characterization and residual stresses of WC-Co thermally sprayed coatings, Surface and Coatings Technology, Vol.202 (2008), pp.4560-4565.
- Stokes, J. and Looney, L., Residual stress in HVOF thermally sprayed thick deposits, Surface and Coatings Technology Vol.177-178 (2004), pp.18-23.
- Toya, M., Ono, T., Miyawaki, T. and Kirioka, K., Analyses of delamination of laminated beams subjected to three and four-point bending, Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A, Vol.57, No.540 (1991), pp.1822-1828 (in Japanese).
- Yan, X., Kato, M., Nakasa, K. and Okada, N., Evaluation of fracture strength of nitriding layer and boronizing layer on titanium using crack interval extrapolation method, Journal of the Japan Society for Heat Treatment, Vol.41, No.2 (2001), pp.86-92 (in Japanese).
- Zhang, D., Kato, M. and Nakasa, K., Evaluation of delamination strength of brittle coating by four-point bending test, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.48, No.6(1999), pp.636-642 (in Japanese).