

## 技術論文

## WC-Co溶射皮膜の密着性とその冶金的検討

Adhesive Property of Thermal Sprayed Coating of Tungsten Carbide-Cobalt and its Metallurgical Consideration



溶接溶射技術開発室  
加藤 治  
Kato Osamu

溶接溶射技術開発室  
尾崎 健一  
Ozaki Ken-ichi

溶接溶射技術開発室  
洲崎 真二  
Suzaki Shinji

溶接溶射技術開発室長  
吉村 武憲  
Yoshimura Takenori

## 要 旨

近年急速に製鉄プロセスロール用などに普及しつつある炭化タングステン・コバルト (WC-Co) 溶射皮膜の基本的特性である密着性評価法として、従来は引張り式または剪断式が適用されていた。しかし、実際の皮膜剥離は接触応力が原因となることが多いので、新たにころがり疲れ方式を考案した。この方式により3種類のWC-Co溶射皮膜の剥離寿命を求めたところ、高温にさらされて変質するプラズマ溶射皮膜は寿命が短く、Coが金属として存在する高速フレイム溶射による皮膜の方が寿命が長いことがわかった。今後はこの評価方法と実機での寿命との対応を確認することが重要であると考えられる。

## Synopsis:

As an evaluation method on an adhesive property, a fundamental characteristic of a tungsten carbides-cobalt (WC-Co) sprayed coating, which has been being rapidly propagated for a steel making process roll and so forth in recent years, a tensile method or shearing method has been conventionally applied. Because a contact stress becomes frequently a cause of an actual coating peeling, a rolling contact fatigue method was newly devised. When a peeling life for 3 kinds of WC-Co sprayed coating was searched for by this method, it was found that a plasma sprayed coating, which was altered in quality if it is exposed in a high temperature, had a shorter life, and a high speed flame sprayed coating, in which Co existed as a metal, had rather a longer life. It is considered that confirming a correspondence of life by this evaluation method and an actual performance in practice is important from now on.

## 1 緒 言

表面改質の一つである溶射は工業的に適用範囲が極めて広いが、とりわけ、タングステン炭化物-コバルト (以下WC-Co) 溶射は製鉄プロセスロール用などに、従来の硬質クロムメッキに代わって普及しつつある技術である<sup>1)</sup>。その原因は、近年高速フレイム溶射法が出現してその膜質、特に密着性が向上して皮膜の剥離トラブルが減少し、信頼性が増したからであると考えられる。たとえ表面に優れた耐磨耗性などの機能を持たせても、皮膜が使用中に剥離しないようにまずその密着性を確保せねばならないのは極当然のことである。

皮膜特性の評価法として、密着強度の測定法は J I S

などに定められているが、次章で述べる種々の問題点が残されているために必ずしも満足されているとはいえない。それは、測定値のバラツキが大きいことなどの他に、実際の使用状態での密着性との対応があまり認められないためではないかと推察される。

本報告ではこの点に関し、実際使用中に皮膜が剥離する時の応力に近い状態で行う評価法のひとつとして、ころがり疲れによる方法<sup>2)</sup>をWC-Co溶射皮膜に適用した結果について、新しい方法の提案という意味を含めて述べたいと思う。

## 2 現在の皮膜密着性評価方法とその問題点

現在の溶射皮膜の密着性評価法はASTM C633 および JIS H8664、8666に定められている引張り式のほか、引抜き法、剪断法、曲げ法、スクラッチ法など様々な方式が用いられている。この内、最もよく使われる引張り法では接着剤を用いるために、接着剤の強度7 kgf/mm<sup>2</sup>を越えるものは測定ができない。また、ポーラスな皮膜には接着剤が浸透して基材にまで達し、正確な値が出ないこともある。さらに引抜き法あるいは剪断法ではFig. 1<sup>3)</sup>のように、初期の剥離から剥離した皮膜そのものの引張りあるいは剪断へと破壊モードの遷移が生じることもある。さらに付言すれば、皮膜厚さによって試験時の応力分布が変わったり、残留応力の影響を受けたりすることも十分あり得る。一般的に、薄膜の機械的性質あるいは物性値を正確に求めることは、単に形状が膜であるからだけでなく、成膜条件によって膜品質が変わるためであって極めて困難なのではあるが、溶射皮膜についてもこのような問題を抱えたまま、密着性の評価が実施されているのが現状である。

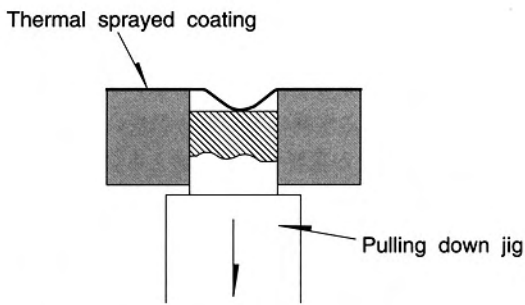


Fig. 1 Peeling off of coating by pulling down method<sup>3)</sup>

### 3 ころがり疲れの原理

ころがり疲れ (Rolling Contact Fatigue) とは、接触疲労の一種で、軸受け、歯車、ロールなど見かけ上のすべりがなく摩擦が比較的少ないころがり摩擦において、疲れと同じように、ある摩擦回数に達すると突然出現する、ピitting、フレーキング、スポーリングなどと呼ばれる表層の剥離に至る表面損傷をいう。剥離の初期亀裂は疲れにより発生するもののほかに、非金属介在物、炭化物、あるいは空孔などの欠陥が相当するので、これらの量、大きさが疲れ寿命に大きな影響を及ぼすことは引張り、曲げなど他の疲れと同じである。

二円筒の接触における弾性力学的解析は、100年以上前にヘルツによって行われており、現在でも理論はその延長上にある。数10年前には既に塑性変形まで含めたころがり接触問題が盛んに研究された<sup>4)</sup>。この古典的理論によれば、2本のロールの弾性接触の場合には、応力分布はFig. 2<sup>5)</sup>のように、ある深さの位置で剪断力のピークが現われることが示されている。表面に圧縮力のみが加えられても、内部では剪断力が生じ、材料が回転して繰り返し作用することにより疲労破壊、すなわちある深

さにある初期亀裂が伝播して表層の剥離を誘起する。これがころがり疲れである。

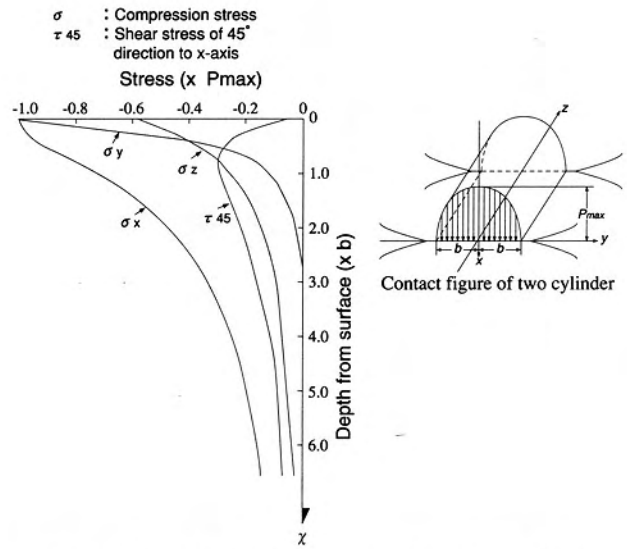


Fig. 2 Stress distribution under contact surface of two cylinder at center<sup>5)</sup>

表層に皮膜がある場合の応力解析は、皮膜の物性値が正確に把握できないため一般的に困難であるが、皮膜と基材の弾性定数が不連続に変化していると歪みを連続化させるために応力がその界面に集中することが考えられる。一例として、クロムメッキ膜について有限要素法を用いた計算結果<sup>6)</sup>によると、膜厚が接触半巾の1.5倍に等しい場合に界面への剪断応力集中が起こることを示している。

他の例として、皮膜のヤング率が基材の2倍と仮定した時のすべり摩擦の場合にも塑性降伏開始位置が界面近傍にあるという計算結果がある<sup>7)</sup>。

実際に使用中の溶射皮膜剥離はころがり摩擦時に発生することが多い。この時の応力は引張りではなく、表面に加えられる圧縮応力である。そして前述のように、三次元的に分布する圧縮応力に伴って生じる剪断応力が皮膜界面に集中的に作用してその剥離を誘起するものと推定される。このことから、皮膜の密着性をころがり疲れによって評価することに着眼した。しかしながら、この方法は密着力あるいは密着強度を求めるものではなく、ある一定応力の下での疲労寿命 (転動数) を相対的に比較するものである。

### 4 ころがり疲れによる皮膜密着性評価結果

#### 4.1 試供材

供試材はTable 1に示す3種類である。すなわち、No.1は粉末が最も高温状態になるといわれるプラズマ溶射、No.2は助燃剤に酸素を用いる高速フラーム溶射 (High Velocity Flame Spraying)、No.3は助燃剤に空気を用いる高速フラーム溶射によって作製された。正確な数値は不



明であるが、粉末温度はNo.1、No.2、No.3の順に低くなり、粉末速度はNo.3が最も大きいといわれているので、温度、速度によって変化する皮膜性状の影響を見ることを今回の目的とした。

Table 1 Used materials

No.	Kind of thermal spraying	Sprayed powder	Substrate
1	Plasma spray	} WC-12Co	} Quenched and tempered SUJ 2 (Hv900)
2	HVF 1		
3	HVF 2		

基材はいずれも調質した軸受鋼SUJ 2を用い、溶射材料はすべてWC-12Co、膜厚 $150\mu\text{m}$ である。また、表面仕上げはいずれも研磨により粗さ $0.3\mu\text{m}$ 前後とした。溶射皮膜の中では、自溶合金を除くとWC-Co系が最も密着力が高いといわれており、接着剤を用いる引張り式では測定不能である。

#### 4.2 実験方法

試験機はFig. 3に示す二円筒ころがり方式であり、油圧により所定のヘルツ応力 $P_{\text{max}}$ が得られるように保持し、一定回転速度 $V$ で、皮膜が剥離するまでの回転数を求める方法である。剥離は目視観察によって判定した。

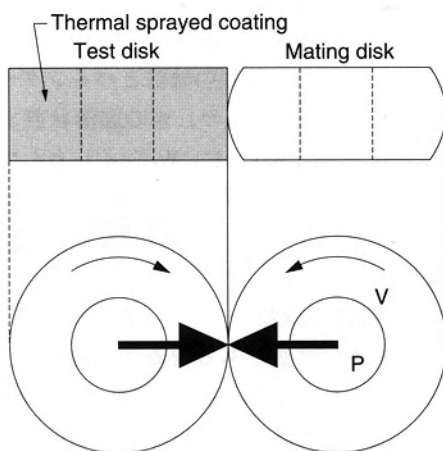


Fig.3 Experimental method

試験片と相手片寸法はいずれも外径200mm、巾50mmであるが、相手片には500Rのクラウンを与え、所定位置に所定応力が加わるようにした。接触面は楕円となり、中心に最大応力 $P_{\text{max}}$ が加わる。また、試験片を駆動側、相手片を従動側としてみかけ上のすべりはゼロとし、発熱防止のために両片とも水冷して長時間の実験を可能とした。

#### 4.3 実験条件

今回採用した実験条件はTable 2のとおりである。接触応力 $P_{\text{max}}$ を1078MPaに選定した理由は文献<sup>2)</sup>により、圧延ロールが受ける応力としたのであるが、これより低応力になると試験にかなりの長時間を要することになる

う。本実験が試験応力の影響をどのように受けるかについては別途調べることにしたい。

Table 2 Experimental conditions

Contact stress	
$P_{\text{max}}$ (MPa)	1078
Revolution speed	
$V$ (rpm)	1000
Lubricant	Water

#### 4.4 実験結果

ころがり疲れ試験により生じた皮膜剥離の外観をFig. 4に示す。いずれも起点は明確でないが、プラズマ溶射試験片 (No.1) は接触部の皮膜が全面剥離している。剥離面はプラスト後の表面と類似の粗さと金属色をしており、基材表面が露出しているように観察された。

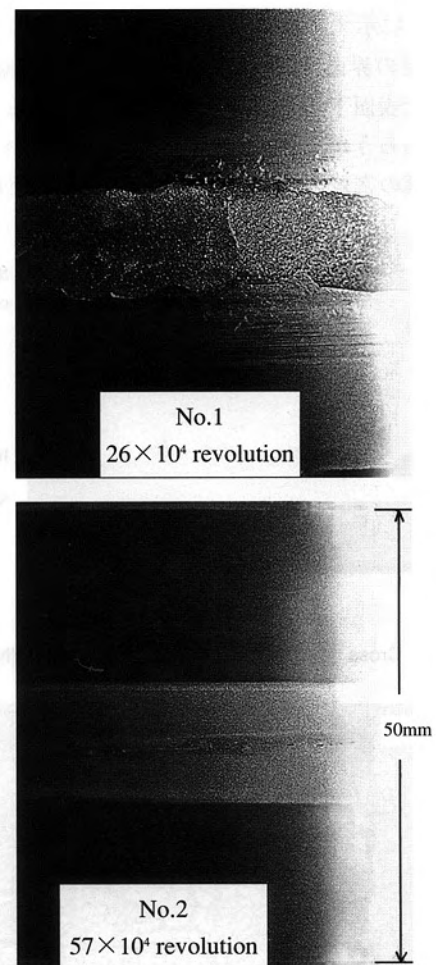


Fig.4 Appearance of peeled-off coating

この実験の結果得られた3種類の皮膜の剥離寿命をFig. 5に示す。最も短寿命なのはNo.1で26万回、最も長寿命なのは粉末温度が低い高速フレーム溶射膜 (No.3) で100万回でも剥離しない。当然であるが、この回転数を実機のそれと対比させることはできない。なぜならば、

実ロールでは接触位置と接触応力が変動しているが実験ではそれらを一定としているからである。

Kind of thermal spraying	Number of revolution at peeling off ( $\times 10^4$ )					
	0	20	40	60	80	100
No.1 Plasma spray	26					
No.2 HVF 1	57					
No.3 HVF 2	$\geq 100$					

Fig.5 Results of peeling test by rolling contact fatigue

### 5 冶金的考察

皮膜の剥離がどこで起きているかを知るために、剥離部近傍の断面のSEM（走査電子顕微鏡）による観察結果をFig. 6に示す。この写真によれば、剥離は大部分が基材と皮膜の界面であることがわかる。この原因は第3章で述べた表面下の剪断応力が界面に集中することにもよるのであろうが、機械的結合にしか過ぎないといわれる溶射皮膜の密着機構についても考慮せねばならない。

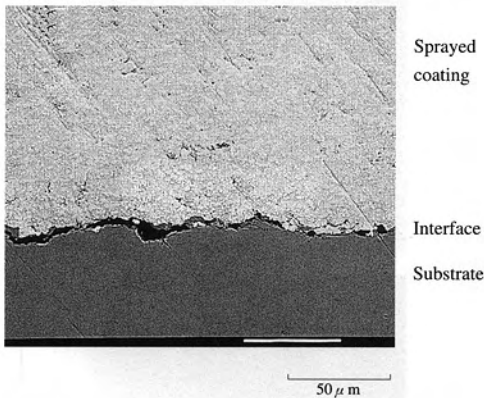


Fig.6 Cross section in vicinity of peeling-off (No.2)

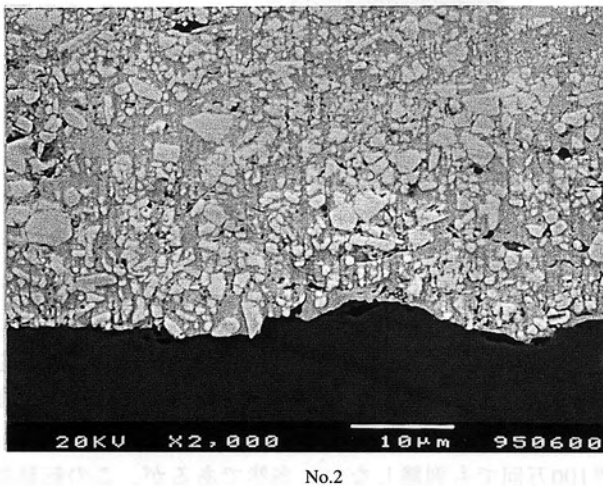
そこで、No.2 とNo.3 試料の界面近傍断面のSEM 写真 Fig. 7 を観察すると、WC粒子の基材への食い込み方が若干異なっているように見える。すなわち、No.3の方がより低温で固体状態の粉末がより高速度で衝突するので、基材表面に食い込み、初期表面より更に複雑に入り組んだ界面を呈し、皮膜と基材の結合を高めているものと推測される。

次に、3種類の供試材の組成を、原料粉末のそれと比較してX線回折(XRD)により調べた結果をFig. 8に示す。X線源としてCoを使用したために、Coのピークは見られない。粉末の場合にはWCのピークのみであるのに対し、プラズマ溶射皮膜(No.1)では $W_2C$ 、 $\eta$ 相などの反応生成物<sup>8)</sup>のピークが中間に明らかに認められる。このピークの高さからNo.3試験片の反応生成物が最も少ないことがわかる。これらの相は脆弱であり、焼結超硬においては1400℃以上で出現し<sup>9)</sup>、特性の劣化をもたらすとして知られているが、溶射皮膜のころがり疲れにおいても、特にクラック伝播の点で有害となることは十分考えられることである。

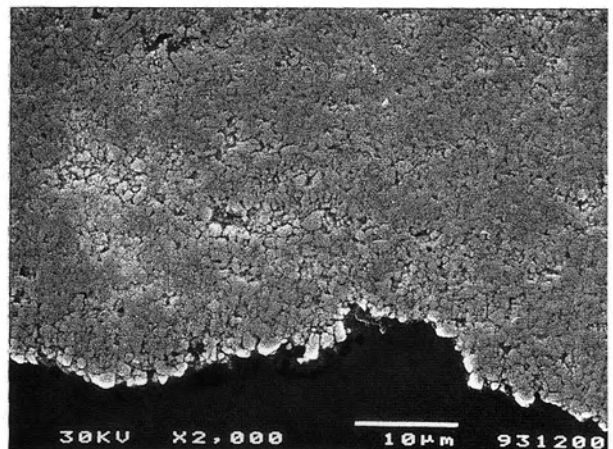
以上述べたように、WC-Co系においてはより低温高速の粉末を溶射する方がころがり疲れによる皮膜密着性が向上することの原因として、基材との複雑なかみ合わせによる機械的結合の強化、及び高温酸化に基づく反応生成の抑制という2点であることがほぼ明らかになった。しかし、これらの関与の程度の確認とバインダーであるCoの状態分析、すなわちCoの、Wの固溶状態および $\eta$ 相という複合炭化物( $W_3Co_3C$ 、 $W_6Co_6C$ )としての存在状態などの明確化については今後の詳細な調査が必要である。

### 6 結言および今後の課題

溶射皮膜の基本的性質である密着性の新しい評価方法としてころがり疲れによる方法を提案し、WC-Co皮膜について適用した。その結果、溶射方法によって異なる皮



No.2



No.3

Fig.7 Interface of sprayed coating and substrate

10 μm

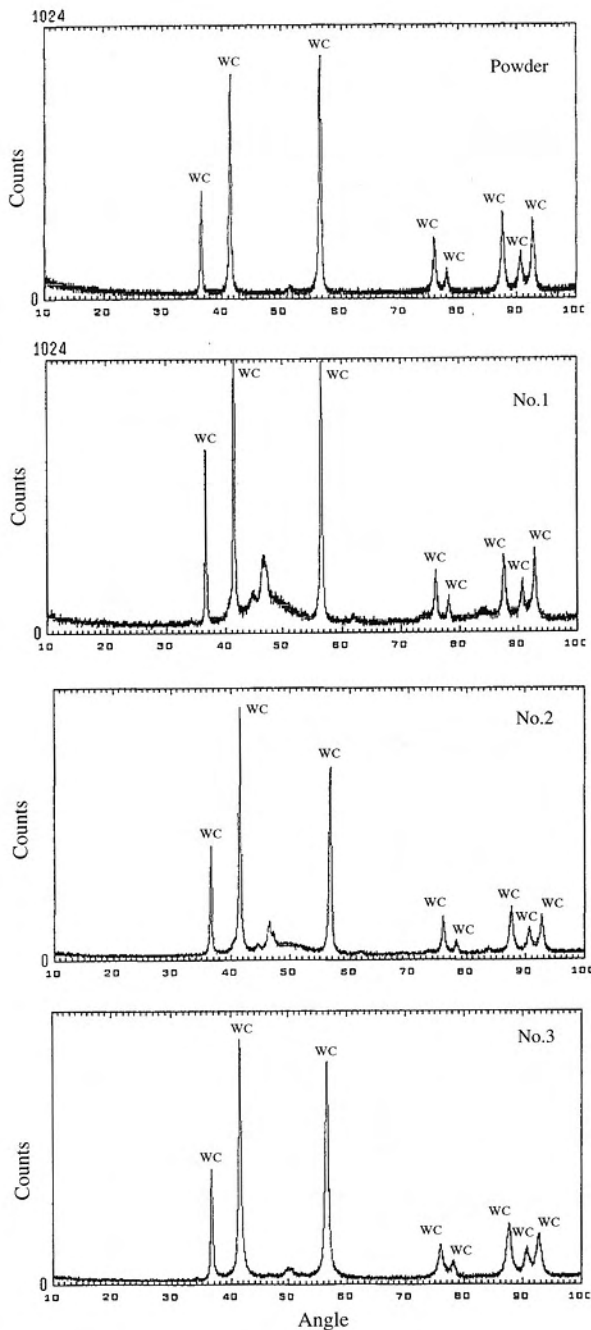


Fig.8 X-ray diffraction patterns of powder and sprayed coatings

膜の性状によって密着性が大きく影響を受けることがわかった。つまり、WC-Co系においては、粉末温度は高過ぎず、固体状態で高速となる溶射条件が好ましいということである。

今後はこのような結果が実機での評価結果とどの程度対応するかの確認を時間をかけて行う必要がある。さらに、界面近傍の応力解析を含めた皮膜厚さと接触応力が密着性に及ぼす影響と、最新の解析機器を活用したCoの状態分析については、今後の体系的な研究課題であると考える。

#### 謝 辞

本研究の遂行に際し、ころがり疲れ試験機の使用を許可し、試験の実施に協力して頂いた新日本製鉄(株)プロセス技術研究所 庄延プロセス研究部に感謝致します。

また、X線回折による皮膜の組成解析について研究指導して頂いた九州大学工学部大城桂作教授に深く感謝致します。

#### 参考文献

- 1) 原田良夫：溶射技術，13 (1993)，2，P.32
- 2) 井上 剛，加藤 治，山本普康，阿高松男：CAMP-ISIJ (材料とプロセス)，4 (1991)，P.477
- 3) 伊佐重輝，曾我部光晴：日本溶射協会誌，3 (1966)，1，P.52
- 4) J.E.Merwin, K.L.Johnson：Proc. Instn. Mech. Engrs.,177 (1963)，P.676
- 5) 赤堀公彦：塑性と加工，6 (1965)，6，P.329
- 6) 藤田公明，吉田 彰，エリック・オラートン：潤滑，28 (1983)，4，P.266
- 7) 刁東風，加藤康司：日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集，(1993-5)，P.235
- 8) 荒田吉明：セラミックス溶射と応用，日刊工業新聞社，(1990)，P.107
- 9) 白井勝之：溶接技術，(1995-5)，P.85