 茨城県 <small>IBARAKI Prefectural Government</small>	MLF Experimental Report	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.) 2020AM0006 実験課題名(Title of experiment) WC-12%Co 材 HVOF 溶射皮膜および超硬合金に含まれる欠陥構造の評価 実験責任者名(Name of principal investigator) 小林 圭史 所属(Affiliation) トーカロ株式会社	装置責任者(Name of responsible person) 石垣 徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA:BL20 実施日(Date of Experiment) 2020年6月12日 2021年2月27日	

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)
<p>本研究では WC-12Co 材を対象とし、溶射法および焼結法で作製した供試体を用いて、標準大気環境における中性子小角散乱測定を実施する。焼結法で得られる等方体に比べ、溶射皮膜はその製造プロセスの影響により成膜粒子の積層方向に垂直な面と平行な面で微小欠陥の特性が異なることが予想される。これらの微小欠陥は溶射皮膜に固有のもので、焼結法で得られた同一組成の超硬合金に含まれていない点を検証するとともに、その外部負荷に対する挙動を引張荷重下での小角散乱測定により解明する。</p>

2. 試料及び実験方法 Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
2.1 試料 (sample(s)) WC-12%Co 材 HVOF 溶射皮膜および超硬合金製の 平板(10mmx50mmx2mm)および微小引張試験片(測定部:10mmx2mmx1mm)
2.2 実験方法(Experimental procedure) 供試材は平板および溶射皮膜の積層方向に平行な面および垂直な面で切出した 30mm x 10mm x3mm 厚さの微小引張試験片(測定部:10mmx2mmx1mm)とし、それぞれに 0~200N の範囲の低負荷を行いながら、常温大気環境下で測定を実施する。

3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

今回測定を実施する溶射皮膜および超硬合金試料は Spring-8 の U-SAXS 装置(BL24XU)を用いて放射光による測定を行ったものと同じ特性の試料である。ただし WC-12%Co のような高比重の材料では電子密度が高いため、放射光でも試料厚みを $10\mu\text{m}$ 程度に調整する必要があり、薄膜化のための加工の影響が懸念されること、および負荷をかけての測定は事実上不可能である。今回、iMATERIA の小角散乱測定を実施できたことで、放射光の結果と合わせて考察が可能となり、散乱コントラスト比と試料厚みの影響を考慮することで、以下の2つの点を明らかにすることができた。

(1) 無負荷での特性

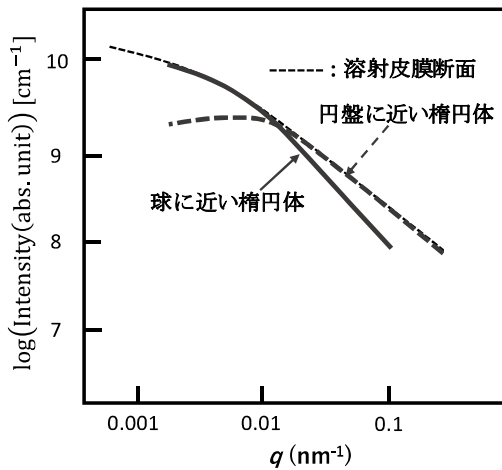


図1 溶射皮膜垂直面の超小角散乱強度のフィッティング解析結果

比較から理解できる。以上の結果を総合すると、図1に示すように溶射皮膜には形状および大きさの大きく異なる2種類の微小空孔が存在していることを明らかにできた(iMATERIAの測定結果は、図1の円盤に近い楕円体空孔の強度に一致し、後述の図2に示す荷重負荷特性が得られた)。

(2) 引張負荷下での特性

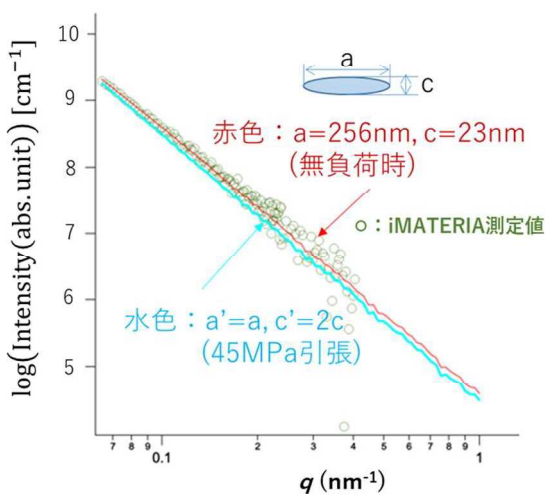


図2 負荷による微小空孔の開口を想定したシミュレーション結果

溶射皮膜で得られる散乱強度は、超硬合金で得られる散乱強度に比べ明らかに低下する結果が得られた。また成膜面に平行な方向と垂直な方向では明確な差異は存在していないことがわかった。この中性子で得られる結果は、放射光で得られる結果と逆の傾向をしている。ところが、WC-12Co と空隙のコントラスト比が中性子と放射光で逆の特性をもつことを考慮すれば、溶射皮膜には超硬合金には存在しないサブミクロンレベルの微小空孔が含まれていることが理解できる。また放射光で用いた成膜面に平行な薄膜試料では、粒子の積層間に含まれる微小空孔の量が成膜面に垂直な試料に比べ明らかに低下するため、強度もそれを反映して低下することが両方向に十分な厚さの試料で実施した中性子測定の結果との比

独自に作製した微小引張試験片を用い、最大 200N までの引張負荷をかけながら測定を行うことで、溶射皮膜に含まれる微小空孔の機械的特性に与える影響を評価することができた(図2)。今回実施した引張試験は破断荷重の 1/10 程度ではあったが、溶射粒子の積層界面に含まれる微細空孔(直径 256nm、厚さ 23nm の円盤に近い回転楕円体と推定)は、約 45MPa の負荷でその厚みが約 2 倍に開口している可能性がシミュレーションの結果から推定出来ている。すなわち溶射皮膜の積層界面に含まれる微小空孔は、垂直方向に負荷した場合に非常に鋭利な切欠き効果を有する微細欠陥として作用していることを明らかにすることができた。