



耐熱性及び高温酸化性の優れた溶射技術の考察

園家 啓嗣*・宮沢 裕幸*

Study of Thermal Spraying Technology Having Both Heat Fatigue Characteristic
and the High Temperature Oxidization Characteristic

Keiji SONOYA and Hiroyuki MIYAZAWA

Synopsis : The heat fatigue characteristic and the high temperature oxidization characteristic were examined about the typical cermet and metal type sprayed coatings as a part which aims at the life extension by applying thermal spraying technology to the components used in the intermediate temperature region of a diesel engine *etc.* And most suitable sprayed coatings was collected. The result is summarized below. (1) The high temperature fatigue characteristic of Hastelloy C sprayed coating was superior to Cr_3C_2 -25%NiCr sprayed coating and was more than or as same as that of steel coating. (2) From a high temperature oxidization examination result, it became clear that the high temperature oxidization characteristic of Hastelloy C sprayed coating was superior to steel casting and was equivalent to Cr_3C_2 -25%NiCr sprayed coating. (3) From (1) and (2), it was shown clear that Hastelloy C sprayed coating having the both excellent ability of the High temperature fatigue characteristic and the high temperature oxidization characteristic excelled in the environment-proof property of components in the intermediate temperature region.

Key words : thermal spraying; steel casting; Cr_3C_2 -25%NiCr; heat fatigue characteristic; high temperature oxidization characteristic.

1. 緒言

近年、ディーゼルエンジン等の高中温機器では高効率化や長寿命化のため、使用される部材はより過酷な環境にさらされ、高い耐熱性、耐磨耗性あるいは耐食性などが要求されるようになった。そのため、溶射技術を用いた部材の耐環境機能の向上を計る技術が発展してきた。特に中温度域で使用されるディーゼルエンジンなどでは、低公害化などで耐熱性および耐食性の両機能を満足できる溶射技術の適用が熱望されている。ところで、溶射施工を行うと基材と皮膜間の弾性係数や熱膨張係数の違いにより、高中温で稼動中に熱ひずみが発生し、疲労強度が低下する懸念がある。しかし、溶射皮膜の熱疲労特性については検討された例がほとんどない¹⁻⁶⁾。

本稿では、ディーゼルエンジン等の中温度で使用する部材について、溶射技術による製品品質の向上および寿命延伸を目指す一環として、代表的なサーメットおよび金属の溶射皮膜について熱疲労特性および高温酸化特性を検討した。

2. 試験方法

溶射材料として、耐食性の優れた代表的なハステロイC

(Ni-16%Cr-16%Mo-3%W-5%Fe)およびサーメットの Cr_3C_2 -25%NiCrを用い、アルミナグリッドを用いたショットブラストにより粗面処理した後、高速ガスフレイム(HVOF: High Velocity Oxygen Fuel)溶射を用いて基材に大気中で溶射した。溶射条件は、酸素流量450L/分、(圧力: 0.5 MPa)、プロパン流量40L/分、(圧力: 0.4 MPa)、溶射距離200 mmとした。基材はディーゼルエンジンで使用されている鋳鋼(1%Cr-0.5%Mo、以後鋳鋼と呼ぶ)を用いた。表面にハステロイCをHVOF溶射したもの(以後A材と呼ぶ)、 Cr_3C_2 -25%NiCrをHVOF溶射したもの(以後B材と呼ぶ)を試験に供した。溶射皮膜の膜厚は300 μm になるようにした。また、比較材として基材の鋳鋼も試験に供した。

溶射皮膜の性能評価は、高温疲労特性、高温酸化性を比較評価することにより実施した。

2・1 高温疲労試験

A材、B材および鋳鋼について、ひずみ制御による低サイクル疲労試験を行った。低サイクル疲労試験片形状をFig. 1に示す。溶射材は、丸棒試験片に機械加工後、粗面化処理をして平行部に溶射した。疲労寿命に影響がある表面粗さについては、鋳鋼および溶射皮膜とも、平行部を長手方向に平行にエメリー紙で800番まで研磨仕上げして試験に供した。

平成16年3月9日受付 平成16年10月4日受理 (Received on Mar. 9, 2004; Accepted on Oct. 4, 2004)

* 石川島播磨重工業(株)生産技術センター生産技術開発部 (Joining Technology Group, Production Technology Development Dept., Production Engineering Center, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd., 1 Shin-Nakahara-cho Isogo-ku Yokohama 235-8501)

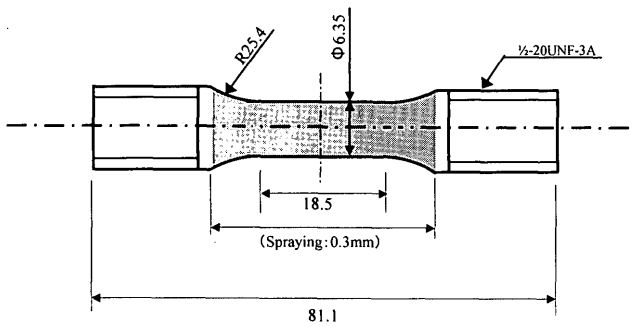


Fig. 1. Low cycle fatigue testing specimen (unit: mm).

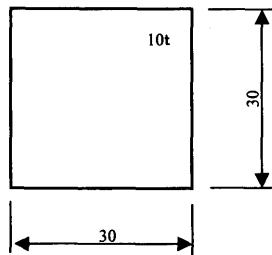


Fig. 2. High temperature oxidation testing specimen (unit: mm).

ディーゼルエンジンの耐熱部位の温度は冷却機構等で雰囲気温度より低下していることを想定して、高温疲労試験の試験温度は673K、雰囲気は大気雰囲気中とした。全ひずみ範囲($\Delta\epsilon_f$)に0.4、0.5、0.6%の3条件を選定して、低サイクル疲労試験を行い、疲労寿命は応力値が定常値より25%低下した繰返し数とした。

2.2 高温酸化試験

供試材は、A材、B材および鋳鋼の3種類を用い、電気炉中の大気雰囲気中で加熱した。試験条件はディーゼルエンジンの雰囲気中の最高温度を想定して873Kを選定し、保持時間を100、200、500時間とした。試験片形状をFig. 2に示す。試験後の評価は、断面を切断して母材および溶射皮膜の表面付近を組織観察して、酸化皮膜の厚さの程度を調べた。

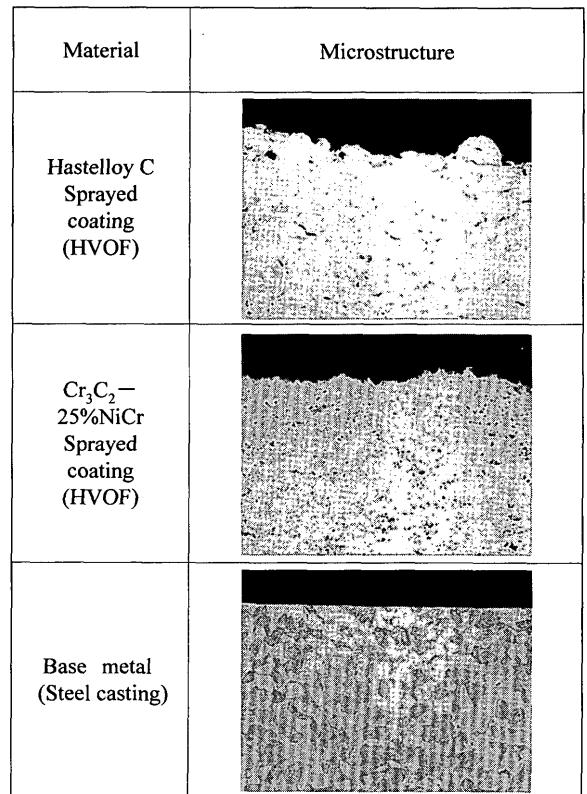
3. 試験結果

3.1 皮膜の顕微鏡組織観察結果

供試材であるA材、B材および鋳鋼の試験前の顕微鏡組織をFig. 3に示す。高速ガスフレイム溶射を用いて上述の条件で溶射すると、粉末粒子を音速以上の超高速で基材に衝突させて積層することが出切るため、溶射皮膜はA材およびB材ともに緻密で、気孔率の少ない積層組織を呈していた。また、鋳鋼はフェライト・パーライト混合組織を呈していた。

3.2 高温疲労試験結果

低サイクル疲労試験結果をFig. 4に、試験後の試験片外観をFig. 5に示す。破断面はすべて試験片の平行部内で



(HVOF: High Velocity Oxygen Fuel)

100 μ m

Fig. 3. Microstructures of the thermal sprayed coatings and base metal.

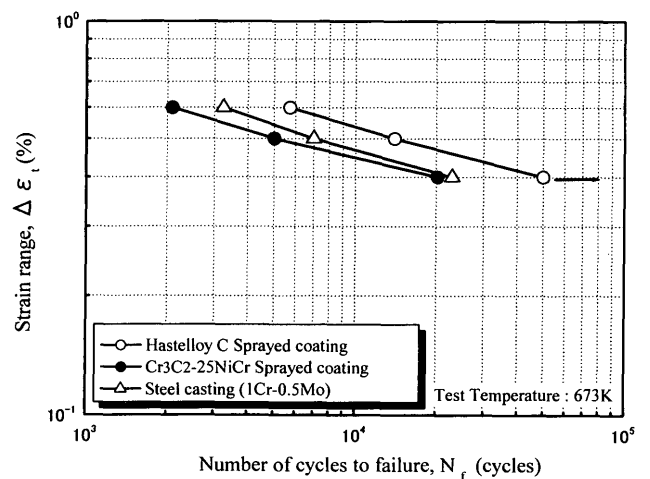
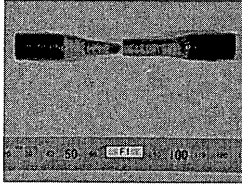
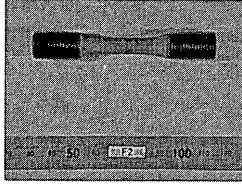
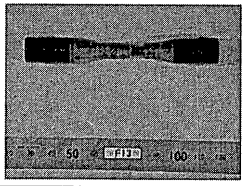
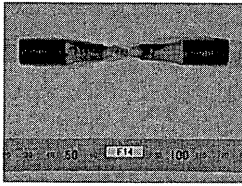
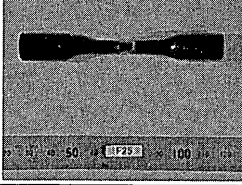
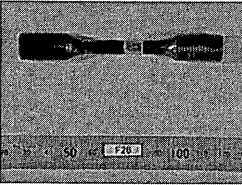


Fig. 4. Low cycle fatigue test results of the thermal sprayed coatings and base metal.

あった。全ひずみ範囲($\Delta\epsilon_f$)が0.6%の場合、疲労寿命はA材では5728サイクル、B材で2094サイクルであった。B材の疲労寿命は、鋳鋼の疲労寿命(3251サイクル)より低下しており、Cr₃C₂-25%NiCr溶射皮膜は鋳鋼より疲労寿命が低下することが明らかとなった。その傾向は、全ひずみ範囲($\Delta\epsilon_f$)が小さくなるほど減少し、全ひずみ範囲($\Delta\epsilon_f$)が0.4%になると、疲労寿命の低下はほとんど認められなかった。また、A材の場合は、全ひずみ範囲($\Delta\epsilon_f$)に関係なく、B材や鋳鋼に比較して疲労寿命が長く、高温疲労特性

Material	Strain range, $\Delta \varepsilon_t$ (%)	
	0.6	0.4
Hastelloy C Sprayed coating (HVOF)		
Cr ₃ C ₂ -25%NiCr Sprayed coating (HVOF)		
Base metal (Steel casting)		

(HVOF: High Velocity Oxygen Fuel)

Fig. 5. Outward appearances of specimens after low cycle fatigue tests at 673K.

が優れていることが明らかになった。

3.3 疲労破断面観察

B材の疲労試験後における破断面のSEM観察結果をFig. 6に示す。き裂発生点近傍では溶射膜のはく離は認められず、それ以外の部分でもはく離はほとんど認められなかった。なお、一部はく離が認められるが、これは疲労試験終了後の強制破断の際にはく離したものと考えられる。疲労破面で溶射皮膜と基材の境界は明瞭であり、溶射皮膜から基材にかけて連続的に疲労き裂が伝播していることが推察できる。

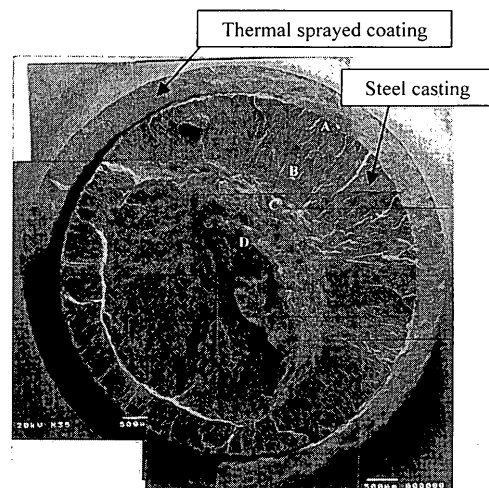
3.4 高温酸化試験結果

A材、B材および鋳鋼における高温酸化試験後の表面近傍の顕微鏡組織をFig. 7に示す。また、各供試材で観察された酸化皮膜厚さをTable 1に示す。鋳鋼の場合、100時間では20 μ m、200時間では50 μ m、500時間では100 μ mの酸化皮膜が表面に観察された。一方、A材およびB材は、試験時間が500h程度では酸化皮膜は認められなかった。

4. 考察

4.1 疲労寿命に影響を及ぼす要因

疲労寿命に影響を及ぼす要因としては、①溶射による残留応力、②負荷時の応力分布、③溶射部の材質、④溶射表面粗さなどが考えられる。①については、溶射方法がHVOFなので、今回のように溶射膜厚さ(0.3mm)の場合は溶射残



Test temperature : 673K,
Strain range: $\Delta \varepsilon_t = 0.6\%$
Number of cycles to failure: $N_f = 2094$ cycles

A: The near interface of sprayed coating and base metal
B: Crack propagation part
C: Compulsive fracture part
D: Central part

Fig. 6. SEM microstructure of fatigue fracture surface of the specimen sprayed with Cr₃C₂-25%NiCr.

留応力が圧縮残留応力になると考えられる⁶⁾。また、④については各溶射皮膜と鋳鋼の表面粗さは#800で仕上げており同程度であるので、影響は少ないと考えられる。

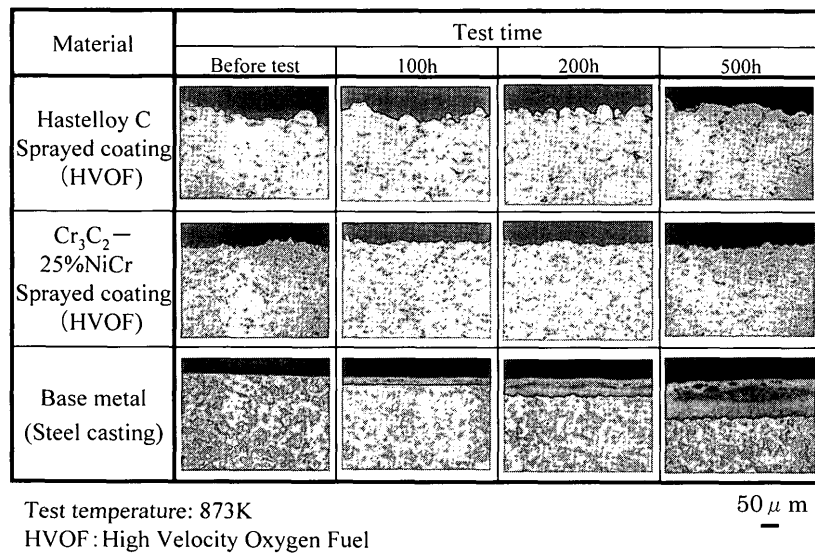


Fig. 7. Microstructures of cross-section of the thermal sprayed coatings and base metal after high temperature oxidation test.

Table 1. Thickness of oxide of the thermal sprayed coatings and base metal after high temperature oxidation test.

Time(h)	Hastelloy C Sprayed coating (HVOF)	Cr ₃ C ₂ -25%NiCr Sprayed coating (HVOF)	Base metal (Steel casting)
100	≪1	≪1	20
200	≪1	≪1	50
500	≪1	≪1	100

unit: μm

4.2 溶射材の疲労破壊機構

平滑な金属材料の疲労破壊は、一般に金属表面で局所的なすべりの集中により、き裂の発生、き裂の伝播の過程をとる。セラミック溶射皮膜の場合は、疲労寿命の極めて早い時期にセラミック層表面に発生したき裂が高速で皮膜内を伝播して、連続的に基材内部へ達すると推定される¹⁾。

4.3 き裂発生およびき裂進展形態

溶射皮膜がCr₃C₂-25%NiCrのような低延性材のサーメットの場合、疲労寿命初期に溶射皮膜表面にき裂が発生する。一度表面にき裂が発生すると、き裂が皮膜中を高速で進展する¹⁾。き裂近傍の応力が緩和されると、き裂近傍には新たな裂が発生しにくく、き裂の間隔は広がる。一方、溶射皮膜が延性材である Hastelloy C や基材の場合、表面皮膜にき裂が発生すると応力は解放されるが、き裂伝播がサーメットより遅いため、き裂付近に新たなき裂を発生させやすい⁷⁾。その結果、Fig. 9のごとく A 材では表面き裂の間隔は2mm、B 材および鋳鋼は1mm となった。

初期き裂の間隔が異なると、局所的なひずみ集中量も異なり、き裂進展速度に差が生じると考えられる。ところで Cr₃C₂-25%NiCr および Hastelloy C 溶射被膜は、共に 300 μm と薄い。従って、疲労寿命全体に占める溶射被膜を貫通する時間は非常に短いため、疲労寿命については、基材表面からのき裂伝播を比較評価すれば良いと考えられ

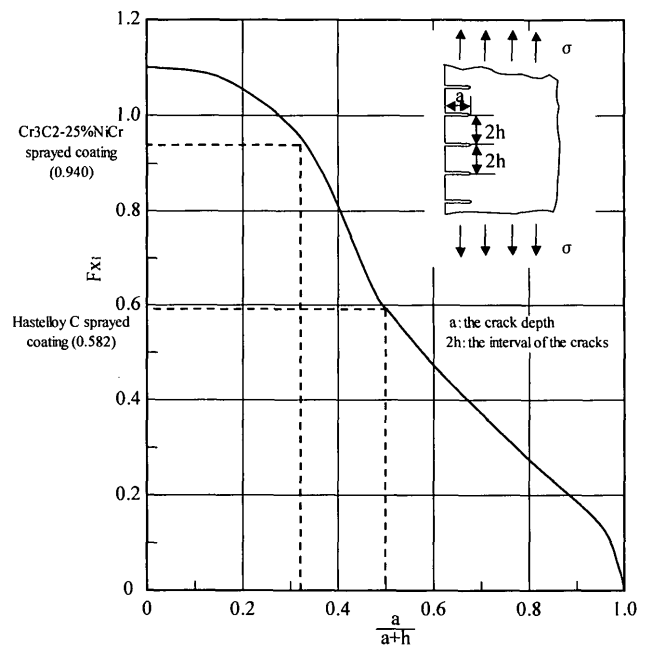


Fig. 8. The relation between Fx_1 and the interval of the cracks.

る。また、溶射の場合、母材との界面は機械的な結合（アンカー効果）であり、溶接などのような冶金的な接合（溶融による一体化）ではない。

冶金的結合では、異材接合面からのき裂進展は異なった2種類の材料特性（例えば、延性、強度、靱性等）が複雑に作用するものと考えられる。しかし、機械的接合では、き裂が基材まで進展しているならば、溶射皮膜の特性の影響は少なく、き裂間隔の大小が基材の疲労寿命に大きく影響すると考えられる。

なお、皮膜からのき裂が機械的な結合をしている膜と基材の界面で大部分が基材へ直接伝播していた。これは、界面の基材表面は、溶射前の粗面化処理で面の粗度が荒く

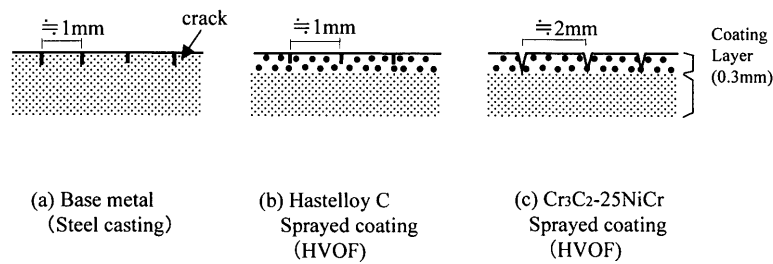


Fig. 9. Schematics of initial cracking of three kinds of specimens in fatigue testing at 673K.

なっているので、基材のき裂の起点が皮膜からのき裂直下で誘発され易くなるためと推定される⁷⁾。

また、上述のごとく、皮膜の種類（サーメット、金属等）によって皮膜に発生するき裂の間隔が異なり、低延性材のサーメットではき裂の間隔は広くなり、延性材であるハステロイCのような金属ではき裂の間隔が狭くなるのが認められた。そして、それがそのまま基材に生じるき裂の間隔に受け継がれていることが明らかである。

基材のき裂進展では、き裂の間隔が伝播速度に大きく影響するため、き裂の形状効果も考慮して検討する必要がある。

そこで、Cr₃C₂-25%NiCrおよびハステロイC溶射皮膜について、皮膜を貫通した後の基材表面からのき裂進展速度の計算を行った。

複数のき裂が生じた場合の応力拡大係数 K_I は次式で表される⁸⁾。

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi a} \cdot F_{X_I} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで K_I ：応力拡大係数(MPa・m^{1/2})

σ ：公称応力(MPa)

a ：き裂深さ(m)

F_{X_I} ：き裂間隔およびき裂形状によって決まる定数

次に、き裂進展速度は下記の式で求められる⁸⁾。

$$da/dN = C(\Delta K_I)^m \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで da/dN ：き裂進展速度 (m/サイクル)

ΔK_I ： $\Delta \sigma \sqrt{\pi a} \cdot F_{X_I}$
応力拡大係数の範囲(MPa・m^{1/2})

$\Delta \sigma$ ：応力振幅(MPa)

C, m ：材料定数

例えば、A材およびB材に、溶射層と基材の界面から基材側に0.5mmの深さの初期き裂が存在したとし、初期き裂の間隔はA材で1mm、B材で2mmとした場合のき裂進展速度を求めた。全ひずみ範囲($\Delta \epsilon_f$)が0.6%の時の応力振幅($\Delta \sigma$)は、A材では747MPa、B材では653MPaであった。材料定数 C および m はCrMo鋼で 1.975×10^{-11} および4.5となる。

F_{X_I} はFig. 8に示す曲線となり、A材の場合、き裂間隔(2h)が1mm、き裂深さが0.5mmの時で0.582となり、B材

の場合、き裂間隔(2h)が2mm、き裂深さが0.5mmの時で0.940となる。

式(1)および式(2)を用いて計算すると、初期き裂深さが0.5mmの時、A材のき裂進展速度(da/dN)は 7.227×10^{-6} m/サイクル、B材のそれは 3.412×10^{-6} m/サイクルとなる。

つまり、B材はCr₃C₂-25%NiCr層に発生する初期き裂によって、A材に比べて1オーダー近い速い速度で基材中へき裂が進展していくと考えられる。その結果、B材の疲労寿命はA材（鋳鋼でも同じ）と比較して短くなると推定される。

以上のことから、A材およびB材の疲労破壊メカニズムはFig.10に示すようになると考えられる。B材の場合は、まず、疲労寿命の初期に溶射部表面からき裂が発生し、急速に溶射部内を伝播し基材に到達する。次に溶射部内を伝播してきたき裂を起点として、A材より1オーダー近く大きな速度で基材中へ疲労き裂が伝播していくと考えられる。

一方、A材の場合は、鋳鋼に近い疲労破壊挙動を示し、疲労寿命も同程度以上であり、B材のような寿命低下はないと推定される。

また、HVOF溶射は溶射部表面に圧縮残留応力を付与させると考えられる⁶⁾。A材の疲労寿命が、鋳鋼より長くなったのは、溶射部表面に付与された圧縮残留応力が、疲労試験時に実際の材料に負荷される応力を低減し、き裂進展速度等を低下させたためと推定される。

4.4 溶射皮膜の酸化皮膜厚さの変化

高温酸化試験結果を基に、最小二乗法を用いて安全側で回帰曲線を求めると、酸化皮膜厚さと試験時間の関係は、Fig.11となり、式(1)のように示すことができる。

$$y = 45.634 \ln(x) - 187.98 \quad \dots\dots\dots (1)$$

y ：酸化皮膜厚さ(m)

x ：試験時間(h)

827K程度の大気雰囲気中では、鋳鋼の場合、一般的に鉄鋼の酸化で言われているように¹⁰⁾、酸化は式(1)から時間とともに急速に進行すると考えられる。基材では酸化程度が大きい、溶射することによって酸化を防止できると考えられる。従って、溶射することによって高温酸化が大

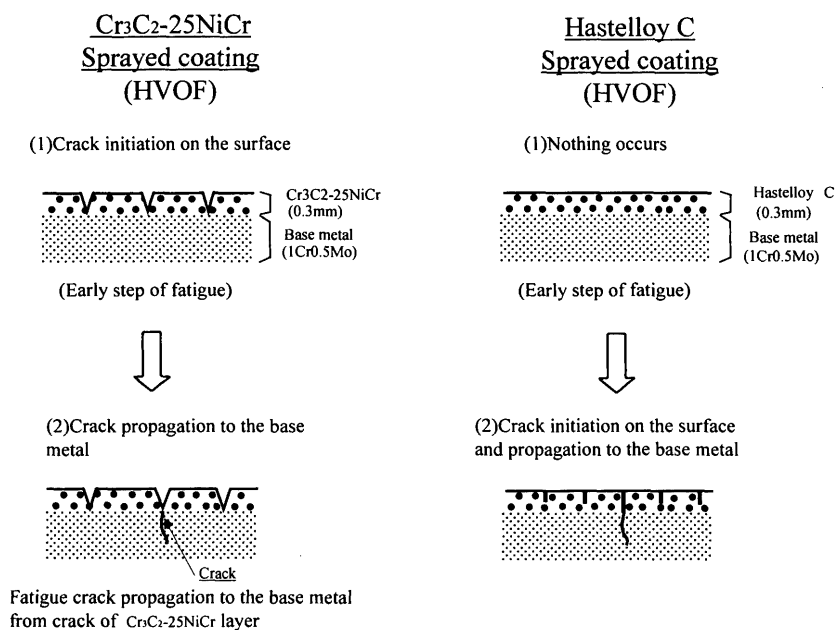


Fig. 10. Mechanisms of fatigue fracture for Cr₃C₂-25%NiCr sprayed coating and Hastelloy C sprayed coating.

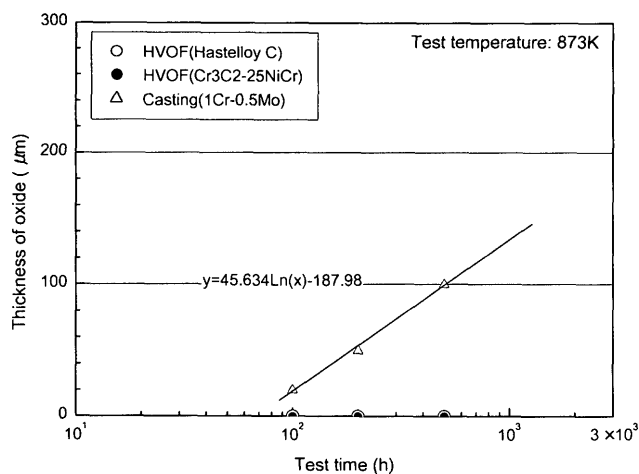


Fig. 11. Thickness of oxide of the thermal sprayed coatings and base metal after high temperature oxidation test.

幅に軽減されることが明らかになった。

5. 結言

中温度域部材を想定し、耐食性の優れた Hastelloy C (Ni-16%Cr-16%Mo-3%W-5%Fe) およびサーメット (Cr₃C₂-25%NiCr) を 1Cr-0.5%Mo 鋼 に高速ガスフレイム溶射し、高温疲労特性および高温酸化特性を評価した。以下に結果を要約する。

(1) Hastelloy C 溶射材の高温疲労特性は、Cr₃C₂-25%NiCr 溶射材より優れており、1Cr-0.5%Mo 鋼のそれと比較して同程度以上であった。

(2) 高温酸化試験結果から、Hastelloy C 溶射材の高温酸化特性は、1Cr-0.5%Mo 鋼より優れており、Cr₃C₂-25%NiCr 溶射材と同等であることが明らかとなった。

(3) (1), (2) より Hastelloy C 溶射材は、高温疲労特性および高温酸化特性の両性能が優れており、中温度域部材の耐環境性に優れていることを明らかにした。

文 献

- 1) Y.Mutoh, I.Sakamoto and S.Satoh: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **56** (1990), 507.
- 2) K.Shneider and H.W.Grunling: *Thin Solid Films*, **107** (1983), 395.
- 3) A.Kaufman, C.H.Liebert and A.J.Nachtigall: NASA TP, (1978), 1322.
- 4) Y.Itoh, M.Saitoh and Y.Ishiwata: *J. JSW*, **15** (1997), 141.
- 5) H.Suzuki, T.Ueki and M.Fukumoto: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **57** (1991), 1062.
- 6) S.Kuroda, Y.Tashiro, H.Yumoto, S.Taira, H.Fukanuma and S.Tobe: *J. Therm. Spray Technol.*, **10** (2001), No. 2, 367.
- 7) K.Sonoya and M.Kitagawa: *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **42** (1993), No. 480, 1077.
- 8) H.Tada, P.C.Paris and G.R.Irwin: *The Stress Analysis of Cracks Handbook*, Del Research Corporation, Hellertown, Pennsylvania, (1973).
- 9) 平 修二, 大谷隆一: 材料の高温強度論, オーム社, 東京, (1980), 201.
- 10) K.Sonoya and M.Kitagawa: *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.*, **41** (2001), No. 460, 122.