Co 基自溶合金溶射部材の組織と疲労特性*

小茂鳥 潤^{*1}, 屈 寧 双^{*2}
清水 真佐男^{*1}, 白 井 勝 之^{*3}Fatigue Properties of Thermally Sprayed Steel
with Co-Based Self-Fluxing AlloyJun KOMOTORI, Ningshung QU,
Masao SHIMIZU and Katsuyuki SHIRAI

Rotational-bending fatigue tests were performed on Co-based alloy thermally sprayed specimen with special focus on the effect of mixed NiCr weight ratio on coating microstructure and on fatigue properties. Effects of post heat treatment (fusing treatment) on coating microstructure and on fatigue strength after 10^7 cycles were also discussed. The results obtained are as follows: (1) There is considerable scatter in observed fatigue life for specimens sprayed with Co-based self-fluxing alloy. This is because each specimen has its own fatigue strength associated with different porosities and microstructures of coatings. (2) Fusing treatment temperature strongly affects the characteristics of sprayed coating in terms of microstructure and porosity. The fatigue strength of a sprayed specimen without fusing treatment was much lower than that of a steel substrate. An improvement of fatigue strength has been obtained by well controlled fusing treatment.

Key Words: Fatigue, Combustion Flame Spraying, Co-Based Self-Fluxing Alloy, Microstructure of Coating, Porosity, Fusing Treatment

1. 緒 言

溶射技術は、近年注目されている表面処理法の一つで、これにより部材の耐食性や耐磨耗性が飛躍的に向上するため、重工業製品をはじめとして幅広い分野ですでに実用化されている⁽¹⁾。しかしながら最近になって、稼働中溶射皮膜に疲労き裂が突然発生し、機械の機能停止をよぎなくされるという致命的ともいえる欠点クロウズアップされ問題となっている。したがって、溶射技術を幅広く実用化するためには、耐食性、耐磨耗性の評価に加え、溶射部材の疲労特性を明らかにすることも、安全性確保とも関連して重要な課題と考えられる。しかしながら、皮膜組織の形態が、溶射材料の種類、溶射方法、処理条件など様々な因子の影響で複雑に変化するため、とくに溶射部材の疲労特性に関しては研究報告も少なく^{(2)~(10)}、不明な事柄が数多く残されている。

一方、耐熱、耐磨耗性のさらなる向上を目的として、溶射粉末中にセラミクス等の硬質粒子を混入させ

る試みが近年注目されている⁽¹¹⁾。その際、溶射粉末と比較して比重の小さいセラミクスが表面近傍に集中し、均質な皮膜が得られない場合があるため、通常はNiCrなどの金属とあらかじめ焼結し、さらにそれを粉碎してから溶射粉末に混入するという工程がとられている。

そこで本研究では、まず、溶射粉末中にNiCr合金を混入させた場合に、溶射皮膜の組織と疲労強度がどのように変化するかという点について検討した。さらに、皮膜組織中に存在する溶射欠陥が、疲労特性・破壊機構におよぼす影響を検討するとともに、かかる溶射欠陥の抑制方法についても検討・考察を加えた。

2. 供試材および実験方法

基材としては、Fig. 1に示す寸法・形状に機械加工した構造用圧延鋼SS400を使用した。R部表面にブラスト処理を施した後、Table 1に示す化学成分の耐食・耐磨耗合金ステライトNo.6SFを溶射した試験片(以下Aシリーズとする)および溶射粉末中にNiCr粉末を重量割合で1, 5, 10 および20%混入した試験片(以下B~Eシリーズ)の5種類を準備した(Table 2

* 原稿受付 1996年3月12日。

^{*1} 正員、慶應義塾大学理工学部 (〒223 横浜市港北区日吉3-14-1)。^{*2} キトー(株) (〒409-38 山梨県中巨摩郡昭和町築地新居2000)。^{*3} 昭和電工(株)塩尻工場 (〒399-64 塩尻市大字宗賀1)。

Table 1 Chemical composition of STELLITE No.6 SF

(wt.%)								
Cr	Ni	W	Fe	Si	B	C	Mn	Co
18.80	13.10	7.68	2.25	2.28	1.78	0.74	0.39	bal.

Table 2 Weight % of NiCr content

A series	Stellite No.6 SF
B series	Stellite No.6 SF + NiCr (1%)
C series	Stellite No.6 SF + NiCr (5%)
D series	Stellite No.6 SF + NiCr (10%)
E series	Stellite No.6 SF + NiCr (20%)

Table 3 Processing parameters

Primary Gas	Oxygen (0.5MPa)
Secondary Gas	Acetylene (0.1MPa)
Powder Carrier Gas	Air
Spraying Distance	150 ~ 200 mm
Rotational Speed of Specimen	300 rpm
Spraying Speed	5.0×10^{-3} mm/r

参照)。溶射はすべてガスフレーム法により行った。溶射処理条件をTable 3に示す。また、皮膜の肉盛厚さは、Fig. 2の模式図に示すとおり 1 ± 0.1 mmとした。

このようにして準備した試験片のR部表面をエメリ紙およびアルミナ粉を用いて鏡面状に仕上げ供試状態とした。疲労試験は高速小野式回転曲げ疲れ試験機（回転速度は6000rpm）を用いて全て室温で行った。

3. 実験結果および考察

3・1 溶射部材の疲労特性におよぼすNiCr添加の影響 Fig. 3に疲労試験結果*1の代表例を示す。図中、○印がAシリーズ、●印が溶射粉末中にNiCrを20%混入したEシリーズの疲労試験結果である。同図から、両材ともに疲労寿命のばらつきが非常に大きく、S-N曲線はもとより、通常の鉄鋼材料に認められるような疲労限度も定め得ないこと、また、溶射粉末中にNiCrを混入することにより、疲労強度特性が低下していることがわかる。

この理由を調べるために、まず、溶射皮膜のビッカース硬さ*2を測定した。その結果、Fig. 4中の□印に示すとおりNiCr混入量の増加とともに皮膜硬さは低

Fig.1 Configuration of substrate

Fig.2 Schematic illustration of sprayed coating

Fig.3 Results of fatigue test for A and E series

Fig.4 Effect of NiCr content on fatigue strength and on vickers hardness

*1 縦軸の値は溶射皮膜と基材とのヤング率の差を考慮せずに算出した公称応力である。

*2 硬さ測定は負荷荷重200grで行った。なお、図中のプロットは50点の測定値の平均を表している。

下することが明らかになったが、疲労強度^{※1}についてはバラツキが大きく、硬さの変化と単純に対応した低下傾向は認められなかった。またFig. 5は、これらの結果を金属材料研究所より発表されている、硬さと疲労限度の関係を表すデータバンド⁽¹²⁾とともに示したものである。同図から、溶射部材の疲労強度は、硬さから期待される疲労強度レベルを大きく下回っていることがわかる。これは、溶射皮膜内に疲労破壊の起点となる組織的弱部が存在し、それにより破壊が支配されていることを示唆している。

かかる弱部が如何なるものかを明らかにするために、まず、AシリーズとEシリーズの皮膜組織の特徴を金属顕微鏡により調べた。Fig. 6に各組織の顕微鏡

Fig. 5 Relationship between fatigue strength and vickers hardness

Fig. 6 Effect of NiCr content on coating microstructure

写真を示す。同図から、溶射粉末中にNiCrを混入することにより組織形態が著しく変化していることがわかる。さらに、X線マイクロアナライザによる成分分析ならびに超マイクロビッカース硬度計による硬さ測定（荷重2～5g）を行った結果、Aシリーズの場合にはNi, Coを主成分とする粒径10μm程度の組織（Hv=300～350、図中a部）と、それを取り囲むように存在するCr, Coを主成分とする組織（Hv=600程度、図中b部）で構成されているのに対し、Eシリーズの場合には、Ni, Coを主成分とする粗大な軟質組織（Hv=200～400程度、図中c部）、Crを主成分とする硬さHv=600程度の共晶組織（図中d部）およびCrの炭化物と考えられる硬い針状組織（Hv=1000～1700程度、図中e部）の3種類から構成されており、両シリーズでは基本的に組織形態が異なることが明らかになった^{※2}。また、溶射粉末の種類とは無関係に、両シリーズとも皮膜組織中には多数の溶射欠陥が観察された。かかる溶射欠陥の面積率を画像処理装置を用いて測定したところ、Aシリーズの場合には0.25%、Eシリーズ（NiCr含有率20%）の場合には1.47%であり、その値は大きく異なることが明らかになった。Fig. 7に一例を示すとおり、皮膜中の溶射欠陥は疲労き裂の起点となりうることから、NiCrを混入したことによる疲労強度の低下（Fig. 3参照）は、基本的には溶射欠陥の量の増加にともなう最大級欠陥寸法の増大によるものと考えられる。なお、溶射欠陥が増加した理由は、NiCrを溶射粉末中に混入することにより皮膜の融点が上昇し、その結果、溶射欠陥の減少を目的として施される後処理（再溶融処理）が不十分になったためと考えられる。

Fig. 7 Typical feature of fatigue crack originating from micro pore

※1 本論文では10⁷回の繰返し負荷の後にも破断を生じない試験片が、1本でも存在した応力レベルの最大値を、便宜的に疲労強度と呼ぶことにする。

※2 疲労き裂の発生・進展挙動の観察を行い、皮膜組織形態の相違と疲労特性との関連について検討を加えたが、本研究の範囲では両者の間に明確な関係を見いだすことはできなかった。

3・2 疲労特性におよぼす溶射欠陥の影響 本節では、溶射部材の疲労寿命が大きくばらつく要因について、溶射欠陥の存在と関連づけて検討を加える。

Fig. 8 にCシリーズ (NiCr 含有率5%) の疲労試験結果を示す。この場合にも、A、Eシリーズと同様に疲労寿命のばらつきは非常に大きいことがわかる。この要因を調べるために、同一負荷応力のもとで疲労寿命が大きく異なる2本の試験片について、(i) 極値統計⁽¹³⁾による最大溶射欠陥寸法 $\sqrt{area_{max}}$ の推定、(ii) 溶射欠陥面積率 (Porosity) の測定、(iii) 皮膜組織の顕微鏡観察を行った (Table 4 参照)。その結果、疲労寿命の短い試験片 B の場合には、表中に示したような粗大な溶射欠陥が多数観察され、極値統計により推定し

Fig.8 Results of fatigue test for C series

た $\sqrt{area_{max}}$ も試験片 A と比較して著しく大きいことが明らかになった。

したがって、同一プロセスのもとで製作された溶射皮膜の場合にも、個々の試験片によりその性状が大きく異なることが、溶射試験片の疲労寿命が大きくばらつく基本的原因と考えられる。このことは、皮膜組織中の溶射欠陥寸法やその量を何らかの方法でコントロールすることができれば、優れた疲労特性を有する溶射部材の実現が可能になることを示唆している。この点に関しては次節で検討を加えることにする。

3・3 疲労強度におよぼす再溶融処理の影響 自溶合金の溶射工程では、溶射材料を基材に積層した後、皮膜中の溶射欠陥を減少させる目的で再溶融処理が施される。このような再溶融処理が皮膜組織におよぼす影響については若干の報告例^{(14)~(18)}はあるが、かかる再溶融処理が疲労特性におよぼす影響については検討されていない。そこで本研究では、溶射処理の一工程として通常手作業により行われている再溶融処理を、処理時間と温度のコントロールが可能な真空炉を用いて行い、皮膜性状におよぼす再溶融処理の影響を明らかにするとともに、疲労強度におよぼす影響についても検討・考察を加えた。

まず、Fig. 9 に示す寸法形状に機械加工したS20C材の凹部に、ステライトNo.6SF 粉末をガスフレーム溶射により積層した試料を準備し、それらに対して、ステライトNo.6SFの融点が1140℃であることを考慮に入れて、930, 990, 1050 および1110℃の4通りの温度

Table 4 Comparison of coating microstructure between specimen A and B

	Specimen A (long life)	Specimen B (short life)
Fatigue life	10 ⁷ cycles (not failure)	10 ³ cycles
$\sqrt{area_{max}}$	22 μm	62 μm
Porosity	0.11 %	0.84 %
Microstructure

※1 各試験片の最大溶射欠陥寸法 $\sqrt{area_{max}}$ は光学顕微鏡により試験片表面を観察し、1視野 (0.16mm²) ごとの最大溶射欠陥面積の平方根を極値確率紙にプロットすることにより推定した。その際、測定は各試験片30視野とし、再帰期間T=1000とした。

Fig.9 Size and geometry of steel substrate

Fig.10 Effect of fusing treatment on coating microstructure

で、各々30分間の再溶融処理を施した。これらの試料に対して、縦断面上で皮膜組織観察を行った結果を**Fig.10**に示す。同図から、未処理材と990℃再溶融処理材の場合には、溶射粉末が積層された際の痕跡が明瞭に認められるが、1110℃で再溶融処理を施した場合には、積層痕は完全に消失し微視組織も均一化していることがわかる。また、処理温度が1050℃の場合には、組織はほぼ均一化しているが、積層痕がわずかに認められる。このような皮膜性状の変化を定量的に比較するため、縦断面上における溶射欠陥面積率を測定した。その結果(**Fig. 11**)、処理温度の上昇とともに溶射欠陥面積率は急激に減少する事が明らかになった。したがって、積層痕を完全に消失させ、溶射欠陥も少ない高性能皮膜を得るためには、溶射材料の融点に近い温度で再溶融処理を行うことが重要と考えられる。

そこで次に、溶射後1110℃、30分の条件で再溶融処理を施した疲労試験片を準備し、疲労特性におよぼす再溶融処理の効果について検討を加えた。なお、比較のために、再溶融処理を行わない未処理材と990℃、30分の再溶融処理を施した試験片についても疲労試験を行った。

Fig. 12に疲労試験結果を示す。同図から、未処理材(図中●印)および990℃再溶融処理材の疲労強度(図中△印)は、基材(図中○印)と比較して低下していることがわかる。これは、この条件では再溶融処理の効果が不十分なため皮膜組織中に溶射欠陥が多数存在し、それが疲労強度の低下要因として働いたためと考えられる。一方、1110℃再溶融処理材の疲労強度(図中□印)は、基材の疲労強度レベルを超えて著しく上昇していることがわかる。

Fig.11 Effect of fusing treatment on porosity

Fig.12 Effect of fusing treatment on fatigue properties

以上の結果より、自溶合金をガスフレイム法により溶射する場合には、適切な条件で再溶融処理を行い皮膜組織性状をコントロールすることにより、疲労強度が大幅に向上することが明らかになった。なお、この方法によって疲労強度のみならず疲労寿命のばらつきをも小さくすることができれば、溶射部材の疲労信頼性は飛躍的に高まることになり、再溶融処理の効果についてはさらなる系統的研究が重要と考えている。

4. 結 論

本研究では、構造用圧延鋼を基材としてガスフレイム法によりCo基自溶合金を溶射処理した試験片について回転曲げ疲れ試験を行い、疲労特性・破壊機構におよぼす皮膜組織の影響について検討・考察を加えた。得られた結論を以下に示す。

(1) Co基自溶合金（ステライトNo.6SF）をガスフレイム法により溶射処理した試験片の場合、疲労寿命のばらつきが非常に大きく、S-N曲線はもとより通常の鉄鋼材料に認められるような疲労限度は定め得ない。かかる疲労寿命のばらつきをもたらす要因のひとつとして、個々の試験片で溶射皮膜の性状が著しく異なることが挙げられる。

(2) 溶射粉末中にNiCr粉末を加えることにより、溶射部材の疲労強度特性は低下する。これは、NiCrを混入することにより、溶射粉末の融点が上昇し、積層処理後の再溶融処理の効果が不十分となる結果、皮膜組織中に多数の溶射欠陥が残存するようになる為と考えられる。

(3) 疲労き裂は皮膜組織中に存在する溶射欠陥を起点として発生する。したがって、積層処理後に適切な条件で再溶融処理を施すことによって、皮膜組織中の欠陥を減少させ、溶射部材の疲労強度特性を向上させることが可能である。

本研究遂行にあたり、実験に協力いただいた本塾理工学部学生 小池徹哉君（現、横浜市役所）、濱田武志君（現、(株)パイオニア）、佐藤伸幸君、竹下友之君（現、本塾大学院）に心から感謝する。なお、本研究の一部は文部省科学研究費一般研究(A)の補助により実施したことを付記する。

文 献

- (1) 例えば 納富, 工業材料, **41-11** (1993), 54;
植野, 工業材料, **37-16** (1989), 57;
大西・石丸, 工業材料, **37-16** (1989), 67;
大森, 溶接技術 (1995-5), 64.
- (2) 武藤・ほか2名, 機論, **56-523A** (1990), 507.
- (3) 鈴木・ほか2名, 機論, **56-537A** (1991), 1062.
- (4) Bulloch, J. H., *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, **15** (1991), 143.
- (5) 屋良・藤木, 溶接学会論文集, **10-2** (1992), 287.
- (6) 黄・ほか2名, 機論, **59-563A** (1993), 1663.
- (7) Rakitsky, A. A.・ほか2名, *Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct.*, **17-5** (1994), 563.
- (8) 黄・ほか2名, 機論, **60-570A** (1994), 380.
- (9) 屋良・ほか2名, 材料と環境, **43** (1994), 548.
- (10) 菅野・ほか3名, 日本セラミック協会学術論文誌, **100** [11] (1992), 1309.
- (11) 例えば 相坂・坂元, 溶接技術 (1993-6), 69.
- (12) 西島, 材料, **29-316** (1980), 24.
- (13) 村上, 金属疲労 微小欠陥と介在物の影響, 養賢堂 (1993).
- (14) 豊田・ほか3名, 日本溶射協会誌, **5** (1968), 283.
- (15) Bell, G. R., *Proc. 8th Int. Conf. on Thermal Spraying*, (1976), 396.
- (16) 坂田・ほか3名, 日本溶射協会第50回学術講演大会 講演論文集 (1989), 132.
- (17) 金山・堀江, 表面技術, **45-3** (1994), 290.
- (18) Shieh, Y. H.・ほか3名, *Surface and Coatings Technology*, **58** (1993), 73.