自溶性合金を溶射した鋼の高温疲労特性*

園家 啓嗣**, 北川 正樹***

Fatigue Properties of Self Fusing Alloy-Sprayed Steel at Elevated Temperature*

by Keiji SONOYA** and Masaki KITAGAWA***

Low cycle fatigue tests were performed at room temperature and at 673 K for 1%Cr-Mo steel coated with self fusing alloy by gas spraying. The fatigue properties of self fusing alloy-sprayed steel and the mechanism of fatigue-fracture were discussed comparing to those of ceramic-sprayed steel. Following observations and conclusions were obtained.

- (1) The fatigue life of the self fusing-sprayed steel at 673 K was shorter than that at RT, while the fatigue lives at RT and 673 K almost coincided with those of base metal, respectively.
- (2) The crack initiation in the self fusing layer did not occurred in the early stage of fatigue lives, which was observed in the ceramic coated layer.
- (3) Fusing heat treatment did not improve the fatigue life of the self fusing alloy-sprayed steel remarkably.
- (4) The fatigue-fracture process of the ceramic-sprayed steel is considered that in the early stage of fatigue life, a fatigue crack initiates at the surface of the ceramic layer and propagates quickly to the substrate metal. On the other hand, the above phenomena is not observed in the self fusing alloy-sprayed steel, whose behavior is more like that of the base metal.

Key Words: Self fusing alloy-coating, Ceramic-coating, Low cycle fatigue, Crack initiation, Crack propagation, High temperature, Cr-Mo steel

1. 緒 言

ボイラ、反応容器等の各種高温機器は、近年その使用環境が過酷になり、耐摩耗性、耐熱性、耐食性などの機能向上のために溶射コーティングの適用が拡大してきた。溶射の適用材料としてはセラミックス、サーメットおよび金属等が挙げられる。この内セラミックスおよびサーメットは低じん性、高コストであるため、金属であり低コストの自溶性合金の適用の要求が高まっている。

しかし、溶射施工された部材では、溶射層と基材間の変形特性の相違から起動、停止の熱ひずみのために溶射層に疲労クラックが生じ溶射部材の強度低下を招く恐れがある¹⁻⁵⁾。また、溶射部材の熱疲労特性についての検討もほとんどない。

したがって、本研究では高機能化のために自溶性合金の適用が望まれる高温機器を想定し、耐熱鋼に自溶性合金を溶射した場合の低サイクル疲労特性について検討した。具体的には、1%Cr-0.5%Mo鋼の表面に耐摩耗性のためフレイム溶射により自溶性合金を溶射した試料を用いて室温

および673 Kで低サイクル疲労試験を行い、セラミックス溶射した部材の結果⁶⁾と比較しながら低サイクル疲労特性および疲労破壊挙動について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

基材としてボイラ用耐熱材料である1%Cr-0.5%Mo鋼を用いた。その化学成分と機械的性質をそれぞれTable 1およびTable 2に示す。この供試材から加工した疲労試験片をFig. 1に示す。以後溶射を施していない試験片をCM材、自溶性合金を厚さ0.3 mm溶射した材料をC材と呼ぶ。CM材は試験片平行部をエメリー紙で800番まで研磨しアセトンで洗浄してから試験に供した。

一方、C材は平行部および肩部をアルミナグリッドによりブラスト処理を行った後フレイム溶射法で自溶性合金を溶射した。溶射条件をTable 3に示す。溶射層厚さはすべて0.3 mm一定とした。フレイム溶射に用いた溶射粉末は粒径45~105 μm の15Cr-4Si-3B-Ni (JIS MSF Ni-4)である。作動ガスとして酸素およびアセチレンを使用し、溶射距離100 mmの条件で溶射を行った。溶射後、溶射層と基材部の接合を強固にするためにフュージング処理(ガス炎加熱: 1273 K×30 min., 徐冷)を行った。C材の試験片表面は溶射のままで試験に供した。

*原稿受付 平成9年6月3日 平成8年度秋季全国大会で発表

**会 員 石川島播磨重工業(株) Member, Res. Inst., Ishikawajima-Harima Heavy Ind. Ltd.

*** 石川島播磨重工業(株) Res. Inst., Ishikawajima-Harima Heavy Ind. Ltd.

Table 1 Chemical compositions of the materials used

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	N
1Cr-0.5Mo (STBA22)	0.10	0.28	0.49	0.008	0.009	0.028	0.90	0.56	0.08	0.006	0.009
Spec. JIS G3462	0.15	<0.15	0.30 ~0.60	<0.035	<0.035	—	0.80 ~1.25	0.45 ~0.65	—	—	—

Fig. 1 Low cycle fatigue testing specimen

Table 2 Mechanical properties of the material used

Material	Temp. (K)	Yield strength σ_y (MPa)	Tensile strength σ_B (MPa)	Elongation (%) G.L.20mm	Reduction in area (%)
1Cr-0.5Mo	R.T.	304	461	32	78
	673	265	470	25	74

Table 3 Gas spraying conditions

	Self fusing alloy-coating
Chemical composition of powder	15Cr-4Si-3B-Ni (JIS MSF Ni-4)
Grain size of powder (μm)	45~105
Gas pressure (Pa)	Oxygen: 14.7 Acetylene: 4.9
Spraying distance (mm)	100

(Note) Fusing treatment: 1273K, slow cooling

Fig. 2 に自溶性合金溶射皮膜の溶射断面組織を示す。溶射部には基材との界面近傍で気孔が認められ、酸化物も若干存在していた。

また、Fig. 3 に溶射部近傍の硬さ分布を示す。自溶性合金溶射部の硬さはビッカース硬さで Hv：600程度で、基材部のビッカース硬さは Hv：200程度であった。

疲労特性を比較評価するセラミックス溶射部材については、用いた基材および試験片は本論文と同一形状であり、

Fig. 2 Microscopic observation of the cross-section of self fusing alloy-coated material

Fig. 3 Hardness distribution in the cross-section of self fusing alloy-coated material

平行部および肩部をブラスト処理した後、高速ガスフレイム溶射 (HVOF) によりセラミックス溶射 (膜厚0.3 mm) した。セラミックス溶射に用いた溶射粉末は粒径 5~25 μm の80% Cr_3C_2 -20% NiCrである。作動ガスおよび運搬ガスとしてそれぞれ酸素+プロピレンおよび窒素を用い、溶射距離180 mmの条件で溶射した⁶⁾。HVOFによるセラミックス皮膜は空孔、酸化物がほとんど認められない組織を呈していた。

2.2 疲労試験

CM材およびC材の2種類の試験片を用いて、室温および673 Kでひずみ制御 (標点間距離: 20 mm) の低サイクル疲労試験を実施した。また、フュージング処理の基材への

影響を調べるために、フュージング処理 (1273 K $\times$ 30 min., 徐冷) を行った基材の疲労試験も実施した。試験には全ひずみ範囲 ($\Delta\epsilon_t$) が0.4~1.0%, ひずみ速度 ($\dot{\epsilon}$) が0.1%/secの三角波を用いた。破損寿命は、試験片の平行部の直径を10 mmとした場合の応力値が定常値より25%低下した繰返し数とした。

また、疲労試験中、拡大鏡 ($\times 10$) で試験片平行部を観察し、溶射層表面に全周に渡るき裂が生じた時点の繰返し数を溶射層き裂発生寿命と定義した。

3. 実験結果および考察

3.1 低サイクル疲労寿命に及ぼす溶射皮膜の影響

Fig. 4に溶射を施した材料と溶射を施していない材料の室温および673 Kにおける低サイクル疲労試験結果を示す。

室温および673 Kのいずれにおいても、自溶性合金を溶射した試験片と溶射を施していない試験片の疲労寿命はほぼ同程度であることが明らかとなった。また、いずれの試験片とも高温での疲労寿命は、室温と比べて低下する傾向にあった。

3.2 溶射層き裂発生寿命

673 Kにおける溶射層き裂発生寿命をクロムカーバイドのセラミックス溶射の場合⁶⁾と比較して Fig. 5に示す。セラミックス溶射の場合、全ひずみ範囲が1%と高い時は数十サイクルでセラミックス層にき裂が発生し、全ひずみ範囲が低くなると溶射層き裂発生寿命は長くなる傾向にある。そして、全ひずみ範囲が0.5%程度でセラミックス層に

Fig. 4 Fatigue life of self fusing alloy-coated material

Fig. 5 Fatigue properties of ceramic-coated and self fusing alloy-coated materials at 673 K

Fig. 6 Effect of fusing heat treatment on fatigue properties of base metal (1Cr-0.5Mo steel, 673 K)

き裂が生じる時点と溶射を施した材料の疲労寿命がほぼ一致する傾向にある。

一方、自溶性合金溶射部材の疲労寿命は、基材の疲労寿命とほぼ同じであり、セラミックス溶射のような溶射層による寿命低下がほとんど認められないことが明らかとなった。

3.3 低サイクル疲労寿命に及ぼすフュージング処理の影響

フュージング処理に相当する熱処理を施した基材の673 Kにおける低サイクル疲労試験結果を Fig. 6 に示す。図よりフュージング処理を施した基材の疲労寿命は、熱処理を施さない基材の疲労寿命と同程度である。フュージング処

理によって表面近傍の結晶粒が若干大きくなる傾向はあるが、フュージング処理は低サイクル疲労寿命にほとんど影響を及ぼさないことが明らかとなった。

3.4 疲労破断面観察

自溶性合金を溶射したC材の試験片の673 Kにおける疲労試験後の外観は、Fig. 7に示すように平行部の中央部で破断しており、皮膜のはく離は認められなかった。また、巨視的破断面観察では若干の酸化の跡が認められた。

Fig. 8に、673 Kで疲労試験をした自溶性合金溶射材の破断面全体の様子を示す。き裂の発生点近傍では自溶性合金の基材からのはく離は認められず、それ以外の部分ではく離はあまり認められなかった。一部はく離が認められるが、これは最終破断時に生じたものと推定される。また、自溶性合金溶射層と基材の境界は明瞭であるが、破断面は滑らかであるので、き裂は連続的に伝播したと考えられる。

Fig. 7 Failure specimen in fatigue test ($\Delta\epsilon_t$: 1.0%, Temp.: 673 K)

Fig. 8 SEM observation of fatigue fracture surface of self fusing alloy-coated material (673 K)

3.5 自溶性合金溶射部材の疲労寿命に影響を及ぼす因子

自溶性合金溶射部材の低サイクル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溶射層表面の粗さ等を挙げられる。

溶射による残留応力は、溶射方法がフレーム溶射法であり温度的に373 K以上にならないことから0.3 mm程度の膜厚ではほぼ0に近いレベルになると考えられる⁶⁾。

負荷時の応力分布は、溶射層厚さ(0.3 mm)が基材($\phi 10$ mm)と比べて十分薄く、自溶性合金の熱膨張係数、ヤング率はそれぞれ $12.0 \times 10^{-6}/K$ 、200 GPa程度と基材と同程度の値であるため、溶射層に生じる応力は0に近い値と考えられる⁶⁾。

溶射部には気孔および酸化物は認められた。また、き裂発生に影響を及ぼす溶射表面の粗さは溶射のままの状態であるため粗く、 R_{max} で40 μm 程度であった。

3.6 自溶性合金溶射材の疲労破壊機構

3.6.1 自溶性合金層のき裂発生過程

金属基材平滑材の疲労破壊過程は、一般的に試験片表面で局部的なすべりの集中が生じ、き裂の発生、き裂の伝播の過程をとる。自溶性合金の場合も金属基材と同様なき裂発生形態をとるものと考えられる。

Fig. 9に示すように、試験片の断面ミクロ観察からき裂は自溶性合金層表面から進展していることがわかる。また、破断面観察からも、き裂発生部近傍での破断面は滑らかで、自溶性合金層内部からき裂が発生した様子はほとんど認められなかった。この様に自溶性合金層表面でき裂が発生するのは、前述のように表面が溶射のままに粗いこと等が影響しているものと考えられる。

セラミックス溶射の場合は、Fig. 5に示す如くセラミックス層表面のき裂発生は疲労寿命の極めて早い時期に生じ、金属材料よりもかなり高速にセラミックス層内を伝播し基材に達すると推定される⁷⁾。一方、自溶性合金溶射の場合には、疲労寿命に近い時点で自溶性合金層表面でき裂が発生し、疲労き裂は層内の気孔、酸化物も経由して伝播しているようである。

3.6.2 き裂発生およびき裂進展形態

溶射していない材料、自溶性合金を溶射した材料およびクロムカーバイドのようなセラミックスを溶射した材料⁶⁾について、673 Kの低サイクル疲労試験で試験片表面に発生する初期き裂の形態を模式的に示すとFig. 10のごとなる。セラミックス溶射の場合は溶射層に約2 mmの間隔でき裂が発生するが、自溶性合金溶射の場合は溶射しない場合と同様に約1 mmと小さい間隔で初期き裂が発生す

る。

高速ガスフレイム溶射で形成されたセラミックス溶射皮膜のように非常に硬く(ビッカース硬さ:1000以上), 空孔や酸化物がほとんど認められない皮膜の場合は, 表面に一度き裂が発生すると応力が緩和され, また表面が非常に硬いためき裂のすぐ近傍ではき裂が発生しにくい, それ程硬くない材料(自溶性合金, 基材)の場合は表面に一度き裂が発生すると応力は解放されるが, 表面がそれ程硬くないためすぐ近傍でもき裂が生じるためであると推定される。

この様に表面き裂の間隔が異なると, 基材の表面の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。そこで, 自溶性合金を溶射した材料とセラミ

ックス溶射した材料との基材表面からのき裂進展速度の比較を行った。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⁾。

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi a} \cdot F_{X1} \quad (1)$$

ここで K_I : 応力拡大係数 ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)

σ : 公称応力 (Mpa)

a : き裂深さ (m)

F_{X1} : 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⁹⁾。

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

ここで da/dN : き裂進展速度 (m/サイクル)

ΔK_I : $\Delta \sigma \sqrt{\pi a} \cdot F_{X1}$

応力拡大係数の範囲 ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)

$\Delta \sigma$: 応力振幅 (MPa)

C, m : 材料定数

例えば, 自溶性合金を溶射した材料(あるいは溶射しない材料)およびセラミックスを溶射した材料に, 溶射層と基材の界面から基材側に0.5 mmの深さの初期き裂が存在したとし, 初期き裂の間隔は自溶性合金を溶射した材料で1 mm, セラミックスを溶射した材料で2 mmとした場合のき裂進展速度を求めた。応力振幅 ($\Delta \sigma$) は, 全ひずみ範囲 ($\Delta \epsilon_t$) が0.6%の時は自溶性合金を溶射した材料およびセラミックスを溶射した材料ともに320 MPaとなる。材料定数 C, m は Cr-Mo 鋼で 1.975×10^{-11} および4.5なる。

F_{X1} は Fig. 11 に示す曲線となり, き裂間隔 (2 h) が1 mm, き裂深さ (a) が0.5 mm の時, 自溶性合金を溶射された材料の場合が0.582, き裂間隔が2 mm でき裂深さが0.5 mm の時のセラミックス溶射した材料の場合0.940となる。

式(1)および式(2)を用いて計算すると, $\Delta \sigma$: 320 MPa が負荷されき裂深さが0.5 mm の時, 自溶性合金を溶射した材料のき裂進展速度 (da/dN) は 3.4325×10^{-8} m/サイクル, セラミックスを溶射した材料のそれは 2.967×10^{-7} m/サイクルとなる。

つまり, セラミックスを溶射した材料は, セラミックス層に発生する疲労き裂によって, 自溶性合金を溶射した材料に比べて1オーダー速い速度で基材中へ疲労き裂が進展していくと考えられる。その結果, セラミックスを溶射した材料の疲労寿命は自溶性合金を溶射した材料(溶射しな

Fig. 9 Microscopic observation of the cross-section of fatigue tested specimen ($\Delta \epsilon_t$: 0.8%, Temp.: 673 K)

Fig. 10 Schematics of initial cracking of three kinds of specimens in fatigue testing at 673 K

Fig. 11 The relation between F_{X_1} and the interval of the cracks

Fig. 12 Mechanisms of fatigue fracture for ceramic-coating and self fusing alloy-coating

い材料でも同じ)と比較して短くなると推定される。

以上の結果から考察すると、自溶性合金を溶射した材料およびセラミックスを溶射した材料の疲労破壊形態はFig. 12に示すようになると考えられる。セラミックス溶射部材場合は、まず、疲労の初期にセラミックス層表面からき裂が発生し、急速にセラミックス層内を伝播し基材に到達する。次に、セラミックス層内を伝播してきたき裂を起点として、自溶性合金溶射部材より1オーダー速い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、自溶性合金溶射部材の場合は、溶射しない材料に近い疲労破壊挙動を示し、疲労寿命も同程度である。

したがって、自溶性合金溶射部材の低サイクル疲労寿命は、セラミックス溶射部材のような寿命低下はなく、溶射しない材料と同程度になると推定される。

4. 結 言

耐熱鋼(1%Cr-0.5%Mo鋼)に自溶性合金を溶射した材料について室温と673Kで低サイクル疲労試験を行い、自溶性合金溶射部材の疲労特性および疲労破壊形態についてセラミックス溶射部材の結果⁶⁾と比較しながら検討した。得られた結果を以下に要約する。

(1) 自溶性合金溶射部材の疲労寿命は、673Kの方が室温より低かった。また、室温および673Kのいずれにおいても溶射していない材料の疲労寿命と同程度であった。

(2) 自溶性合金溶射部材の溶射層表面でのき裂発生は、セラミックス溶射部材のように疲労寿命の初期ではなく、

むしろ溶射をしていない材料の場合に近い挙動を示した。

(3) 自溶性合金溶射後に施すフュージング処理は疲労寿命にほとんど影響を与えないことが確認できた。

(4) セラミックス溶射部材は、疲労寿命の初期にセラミックス層でき裂が生じ、それを起点として基材中へ速い速度でき裂が伝播するため疲労寿命が低下する。一方、自溶性合金溶射部材はそのような挙動を示さず、溶射しない材料と同等の疲労寿命を示した。

参 考 文 献

- 1) 武藤, 坂本, 佐藤; ジルコニア溶射を施した構造用鋼の熱サイクルおよび熱衝撃破損特性, 溶接学会論文集, 7-2(1989), 208-213.
- 2) 鈴木, 植木, 福本; FCD材の高温疲労限度に及ぼすプラズマ溶射アルミナ皮膜の影響, 日本機械学会論文集, 57-37(1991), 1062-1066
- 3) K. Shneider and H. W. Grunling; Thin Solid Films, 107 (1983) 395
- 4) A. Kaufman, C. H. Liebert and A. J. Nachtigall; NASA TP, (1978) 1322
- 5) 伊藤, 斉藤, 石渡; MCrAlY合金コーティング部材の低サイクル疲労寿命特性, 溶接学会論文集, 15-1 (1997), 141-147
- 6) 園家, 富沢, 北川, 梶谷; セラミックス溶射Cr-Mo鋼の低サイクル疲労寿命, 材料, 42-480 (1993), 1077-1082
- 7) 武藤, 坂本, 佐藤; セラミックシヤ熱コーティング材の高温疲労強度特性, 日本機械学会論文集, 56-523 (1990), 507-512
- 8) H. Tada, P. C. Paris and G. R. Irwin; The Stress Analysis of Cracks Handbook (1973) Del Research Corporation Hellertown, Pennsylvania
- 9) 平, 大谷; 材料の高温強度論, オーム社 (1980), 201-221