

耐熱性・耐高温酸化性が必要な部材用の溶射技術

Thermal Spraying Technology for Heat-Resistant and Oxidation-Resistant Components

園 家 啓 嗣 技術開発本部生産技術センター生産技術開発部 課長 工学博士 技術士(金属部門)

耐熱性と耐高温酸化性の両方が懸案となる部位に溶射技術を適用し製品の品質向上、寿命延伸を目指す一環として、適用可能な代表的な溶射技術について高温疲労特性および高温酸化特性を評価した。高温低サイクル試験結果から、HVOF 溶射によるハステロイ C 皮膜が Cr_3C_2 -25%NiCr 溶射皮膜よりも疲労寿命が長くなることは明らかで、耐熱性が優れていることが分かった。また、ハステロイ C を HVOF 溶射することによって高温酸化も大幅に軽減できることを明らかにした。したがって、HVOF 溶射によるハステロイ C 皮膜が耐熱性と耐高温酸化性の両機能をもつ優れた皮膜であると判断した。

To improve the quality and extend the life of equipment, IHI applied thermal spraying technology to the heat-resistant and high temperature oxidation-resistant components. High temperature fatigue properties and high temperature oxidation properties were assessed. The following results were obtained. The fatigue life of Hasteloy C HVOF sprayed coating was longer than that of Cr_3C_2 -25%NiCr HVOF sprayed coating. High temperature oxidation was reduced very much by HVOF spray with Hasteloy C. Hasteloy C HVOF sprayed coating was recognized to provide superior heat-resistance and high temperature oxidation-resistance.

1. 緒 言

ボイラ、反応容器などの各種高温機器は、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法の適用領域が拡大してきた。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などが挙げられる。船用ディーゼルエンジンなどの中温度域で使用される機器類も低公害化、高性能化のため、部材表面に耐熱性、耐食性を付与できる溶射などの適用が熱望されている。

本稿では、耐熱性と耐高温酸化性の両方が懸案となる部位に溶射技術を適用し製品の品質向上、寿命延伸を目指す一環として、適用可能な代表的な溶射技術について高温疲労特性および高温酸化特性を評価した。

2. 試験方法

ディーゼルエンジンの耐熱部および耐高温酸化部(雰囲気:大気,運転温度:定常 673 K,最大 873 K)を想定して、候補溶射材として耐食性の優れたハステロイ C (Ni-16%Cr-16%Mo-3%W-5%Fe),サーメットの Cr_3C_2 -25%NiCr を、溶射プロセスには最新技術である高速ガスフレーム溶射⁽¹⁾(High Velocity Oxygen Fuel:HVOF)法を用いた。耐熱性については高温疲労試験,耐高温酸化性

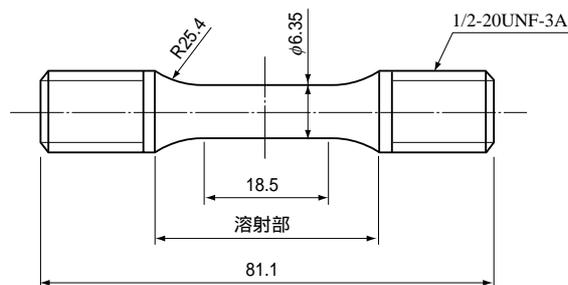
については高温酸化試験を実施し、溶射皮膜性能を評価した。

2.1 高温疲労試験(低サイクル疲労試験)

第 1 図に示す丸棒の低サイクル疲労試験片(鑄鋼:1%Cr-0.5%Mo)の平行部および R 部へ、ハステロイ C および Cr_3C_2 -25%NiCr を 300 μm の厚さに HVOF 溶射したものを用いた。比較材として、母材(鑄鋼)も試験に供した。以後、ハステロイ C を HVOF 溶射したものを A 材、 Cr_3C_2 -25%NiCr を HVOF 溶射したものを B 材、母材のものを C 材と呼ぶ。試験温度は、使用定常温度の 673 K とした。全ひずみ範囲($\Delta\epsilon_t$)は 0.4, 0.5, 0.6%とし、ひずみ制御で低サイクル疲労試験を実施した⁽²⁾。

2.2 高温酸化試験

HVOF 溶射によるハステロイ C 皮膜(厚さ:300 μm)



第 1 図 低サイクル疲労試験片(単位:mm)
Fig. 1 Low cycle fatigue testing specimen (unit:mm)

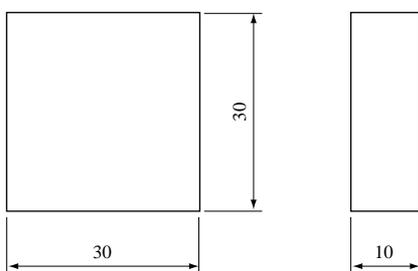
を第2図に示す基材（ 鋳鋼：1% Cr-0.5%Mo ）上に形成したものの（ A 材 ）と Cr_3C_2 -25%NiCr 皮膜（ 厚さ：500 μm ）を基材上に形成したものの（ B 材 ）を高温酸化試験片とした．比較のため母材（ 鋳鋼 ）のみのもの（ C 材 ）も用いた．

大気雰囲気中の高温炉に試験片を入れて、温度は使用時の最高温度と同じ 873 Kとし、各保持時間は 100, 200, 500 時間とした．その後、試験片を炉から取り出して酸化の程度を比較評価した．

3. 試験結果

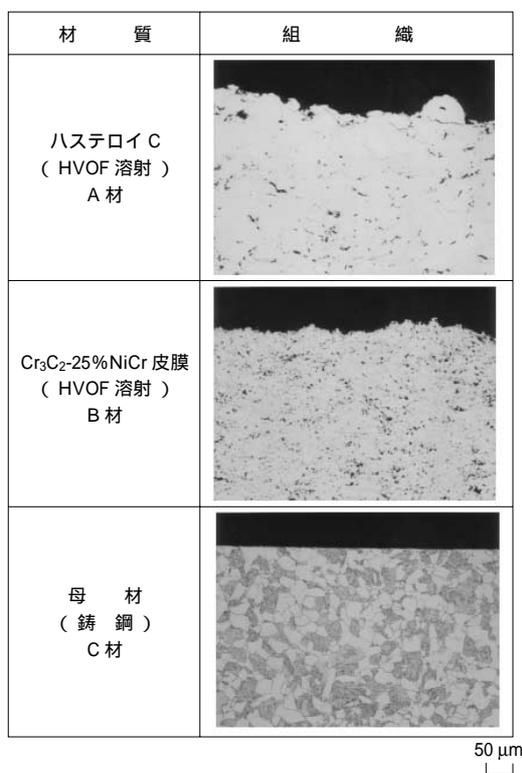
3.1 皮膜の顕微鏡組織

ハステロイ C および Cr_3C_2 -25%NiCr を HVOF 溶射した皮膜と母材（ 鋳鋼 ）の顕微鏡組織を第3図に示す．



第2図 高温酸化試験片（ 単位：mm ）

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



第3図 溶射皮膜と母材の顕微鏡組織

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

HVOF 溶射皮膜は、両者ともち密で気孔率の少ない積層組織を示している．母材はフェライト組織であった．

3.2 高温疲労特性

ハステロイ C および Cr_3C_2 -25%NiCr を HVOF 溶射した皮膜と、母材（ 鋳鋼 ）の低サイクル疲労試験結果を第4図に、試験後の試験片外観を第5図に示す．全ひずみ範囲が 0.6% の場合、A 材の破損繰返し数が最も多く 5 728 サイクルであった．一方、B 材の破損繰返し数（ N_f ）は 2 094 サイクルで、母材の破損繰返し数（ 3 251 サイクル ）よりも少なかった．

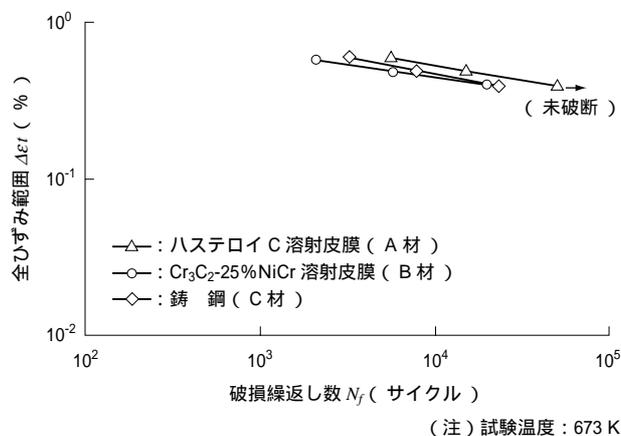
このように、サーメット系の溶射皮膜では、疲労寿命が母材よりも短くなる傾向がある．これは、第6図に示す B 材の破断面の SEM 観察結果からも明らかのように、セラミックス表面層に疲労寿命の極めて早い時期にき裂が発生し、高速にセラミックス層内を伝ばして連続的に基材内に達するためと推定される⁽³⁾．その傾向は全ひずみ範囲が大きい程、顕著になることが明らかになった．

以上の結果から、A 材が優れた高温疲労特性をもつことが明らかになった．

3.3 高温酸化特性

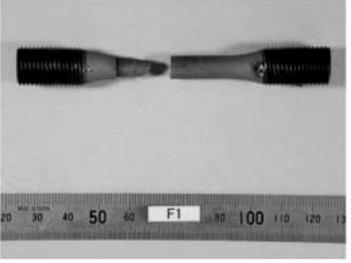
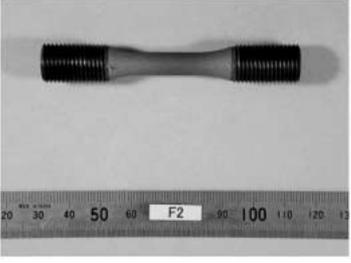
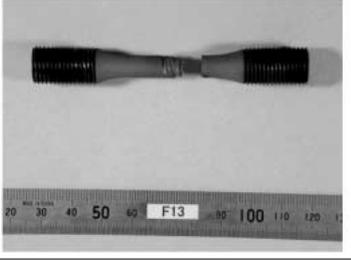
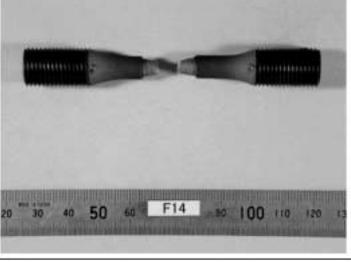
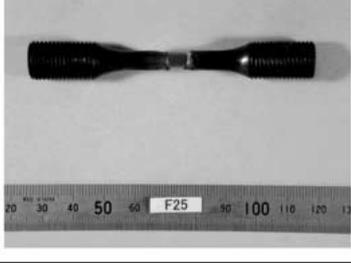
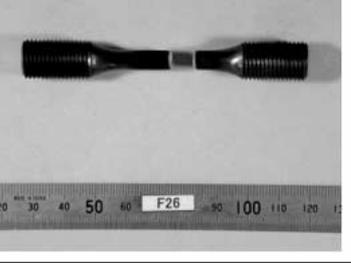
ハステロイ C および Cr_3C_2 -25%NiCr を HVOF 溶射した皮膜と、母材（ 鋳鋼 ）の高温酸化試験後の試験片表面近傍の顕微鏡組織を第7図に示す．第3図の試験前の顕微鏡組織に対して、A 材および B 材の溶射皮膜については、保持時間が 500 時間までの試験片は皮膜表面に顕著な酸化は認められなかった．一方、鋳鋼母材の試験片（ C 材 ）は、表面に酸化皮膜が生じており、100, 200, 500 時間保持では各々 20, 50, 100 μm 程度の酸化皮膜が認められた．

試験結果を基に、最小二乗法を用いて安全側で回帰曲線



第4図 溶射皮膜と母材の低サイクル疲労試験結果

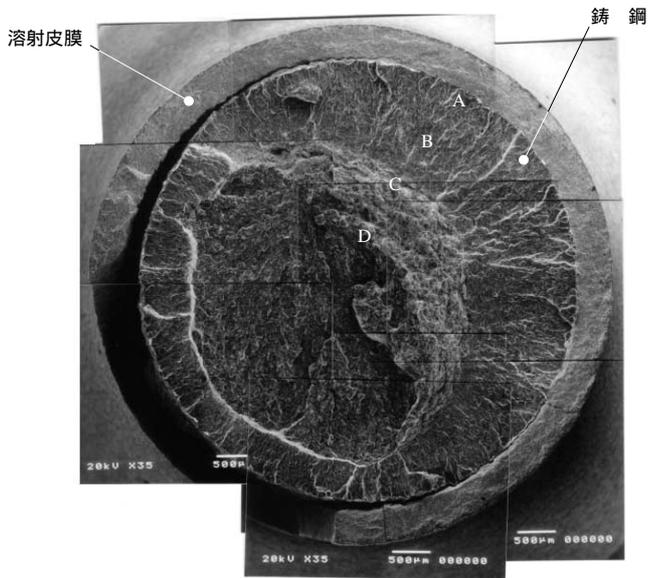
Fig. 4 Low cycle fatigue test results of the thermal sprayed coatings and base metal

材 質	全ひずみ範囲 $\Delta\epsilon_t$ (%)	
	0.6	0.4
ハステロイ C (HVOF 溶射) A 材		
Cr ₃ C ₂ -25%NiCr 皮膜 (HVOF 溶射) B 材		
母 材 (鑄 鋼) C 材		

(注) 試験温度 : 673 K

第 5 図 低サイクル疲労試験後の試験片外観

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



A : 溶射部と基材の界面近傍 (注) 温度 : 673 K
 B : 疲労伝ば部 全ひずみ範囲 : $\Delta\epsilon_t = 0.6\%$
 C : 強制破断部 破断繰返し数 : $N_f = 2094$ サイクル
 D : 中央部

第 6 図 Cr₃C₂-25%NiCr を溶射した試験片の疲労試験後の破断面の SEM 観察結果

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

を求めると、酸化皮膜と保持時間の関係は第 8 図のようになり、(1) 式のように表すことができる。

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

y : 酸化膜厚さ

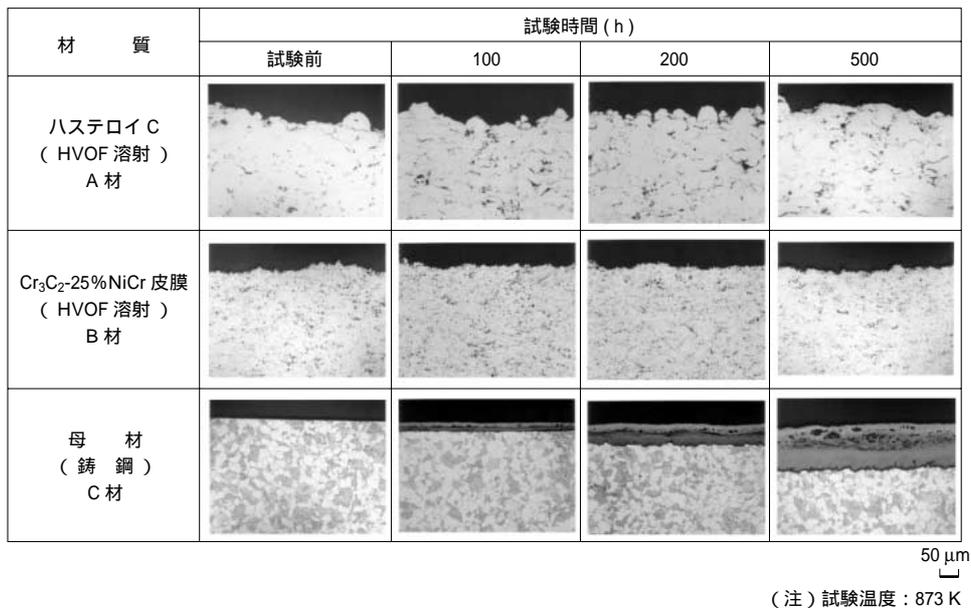
x : 保持時間

827 K 程度の大气雰囲気中では、鑄鋼の場合には、(1) 式から酸化は時間とともに進行すると考えられる⁽⁴⁾。例えば、船用ディーゼルエンジンなどの設計寿命は 30 年程度であり、鑄鋼のみでは 400 μm 程度の酸化皮膜の発生が予想されるが、溶射することによって酸化を防止できると考えられる。

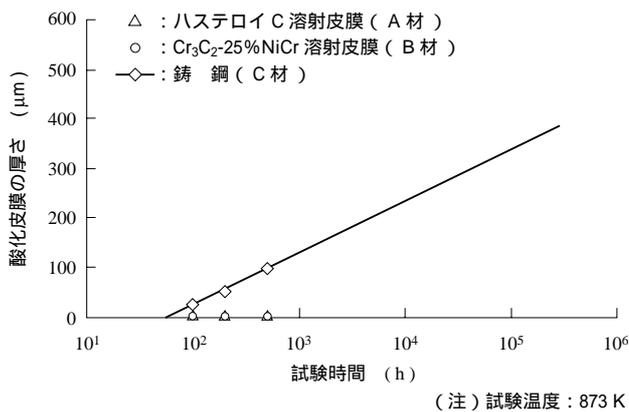
以上の結果から、溶射皮膜によって高温酸化の程度が大幅に軽減されることが明らかになった。

4. 結 言

高温疲労試験 (低サイクル疲労試験) 結果から、HVOF 溶射によるハステロイ C 皮膜が Cr₃C₂-25%NiCr 溶射皮膜よりも疲労寿命が長くなることは明らかで、耐熱性が優れ



第 7 図 溶射皮膜と母材の高温酸化試験後の試験片表面近傍の顕微鏡組織
Fig. 7 Microstructures of cross-section of the base metal and thermal sprayed coat after high temperature oxidation tests



第 8 図 溶射皮膜と母材の高温酸化試験後の酸化皮膜厚さ
Fig. 8 Thickness of oxide of the base metal and thermal sprayed coat after high temperature oxidation testing

ていることが分かった。また、ハステロイ C を HVOF 溶射することによって高温酸化性も大幅に軽減できることを明らかにした。

したがって、HVOF 溶射によるハステロイ C 皮膜が耐熱性と耐高温酸化性の両機能をもつ優れた皮膜であると判

断し、今後、ディーゼルエンジンのシリンダカバーなどの耐熱性・耐高温酸化性が必要な部材表面へ本 HVOF 溶射技術を適用し、長期にわたる品質の安定化を目指す。

参 考 文 献

- (1) 園家啓嗣, 若林 元: 船用タービンハウジングの溶射法による摩耗寿命の長寿命化 石川島播磨技報 第41巻第3号 2001年5月 pp.124 - 127
- (2) 園家啓嗣, 北川正樹: 自溶性合金を溶射した鋼の高温疲労特性 溶接学会論文集 Vol.16 No.3 1998年8月 pp.374 - 381
- (3) 園家啓嗣, 富沢幸雄: セラミックス溶射 Cr-Mo 鋼の低サイクル疲労寿命 材料 Vol.42 No.480 1993年9月 pp.1 077 - 1 082
- (4) 園家啓嗣, 北川正樹: ミニチュア試験片によるクリープ破断特性の評価 材料 Vol.41 No.460 1992年1月 pp.112 - 118