
Ni基自溶合金溶射部材の疲労特性と
その支配因子について

平成 16 年度

曙 紘之

目次

| | |
|---|-----------|
| 第1章 緒論 | 1 |
| 1.1 本研究の背景 | 2 |
| 1.2 溶射の原理，特徴，および処理工程 | 3 |
| 1.2.1 溶射の原理 | 3 |
| 1.2.2 溶射法の特徴 | 6 |
| 1.2.3 自溶合金溶射の特徴 | 7 |
| 1.2.4 溶射処理工程 | 8 |
| 1.3 溶射技術の適用例 | 11 |
| 1.4 溶射に関する従来の研究 | 13 |
| 1.4.1 溶射皮膜 - 基材界面の密着性に関する研究 | 13 |
| 1.4.2 耐食性，耐摩耗性，耐熱性に関する研究 | 16 |
| 1.4.3 フュージングに関する研究 | 17 |
| 1.4.4 疲労特性に関する研究 | 18 |
| 1.5 従来の研究における問題点 | 23 |
| 1.6 本研究の目的と意義 | 24 |
| | |
| 第2章 自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼすフュージング時間の影響 | 26 |
| 2.1 緒言 | 26 |
| 2.2 供試材および実験方法 | 28 |
| 2.2.1 供試材の準備 | 28 |
| 2.2.2 実験方法 | 31 |
| 2.3 実験結果および考察 | 32 |
| 2.3.1 皮膜の機械的特性に及ぼすフュージング時間の影響 | 32 |
| 2.3.2 疲労強度に及ぼすフュージング時間の影響 | 33 |
| 2.3.3 短時間フュージングを施した自溶合金溶射部材の疲労特性 | 38 |
| 2.4 結言 | 44 |

| | |
|---|-----------|
| 第3章 自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼす基材表面粗さの影響 | 45 |
| 3.1 緒言 | 45 |
| 3.2 供試材および実験方法 | 46 |
| 3.2.1 供試材の準備 | 46 |
| 3.2.2 実験方法 | 49 |
| 3.3 実験結果および考察 | 50 |
| 3.3.1 基材表面粗さ | 50 |
| 3.3.2 皮膜の機械的特性，空孔率，拡散層厚さ | 51 |
| 3.3.3 自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼす基材表面粗さの影響 (短時間フュージング) | 53 |
| 3.3.4 自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼす基材表面粗さの影響 (長時間フュージング) | 58 |
| 3.4 結言 | 63 |
| | |
| 第4章 自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼす皮膜厚さの影響 | 64 |
| 4.1 緒言 | 64 |
| 4.2 供試材および実験方法 | 65 |
| 4.2.1 供試材の準備 | 65 |
| 4.2.2 実験方法 | 65 |
| 4.3 実験結果および考察 | 66 |
| 4.3.1 疲労特性に及ぼす皮膜厚さの影響 | 66 |
| 4.3.2 疲労特性に及ぼす力学的因子の影響 | 67 |
| 4.3.3 皮膜微視組織性状に及ぼす皮膜厚さの影響 | 69 |
| 4.3.4 疲労強度に及ぼす溶射欠陥寸法の影響に関する定量的考察 | 72 |
| 4.4 結言 | 76 |
| | |
| 第5章 結論 | 77 |
| | |
| 参考文献 | 81 |
| 謝辞 | 86 |
| 本論文に関する発表論文 | 88 |
| 付録 | 89 |

目次

| | | |
|------|--|----|
| 1-1 | Principle of thermally spraying method | 4 |
| 1-2 | Schematic illustration of coating formation | 5 |
| 1-3 | The technique of thermally spraying method | 5 |
| 1-4 | Schematic illustration of a generic gas flame spray torch | 8 |
| 1-5 | Spray Gun used for this study (SULZER METCO (US) Inc) | 9 |
| 1-6 | Booth for spraying | 10 |
| 1-7 | Shape and size of the specimen used for the adhesive strength test | 14 |
| 1-8 | Specimen and shear test jig. | 14 |
| 1-9 | Schematic diagram of modified ring shear testing specimen and jigs | 15 |
| 1-10 | Specimen for adhesive strength test | 15 |
| 1-11 | Specimen for shearing test | 15 |
| 1-12 | Schematic diagram of a stud-pull tester for measuring coating adhesion | 16 |
| 1-13 | Results of fatigue test (Torch fusing) | 19 |
| 1-14 | Results of fatigue test (vacuum furnace fusing) | 19 |
| 1-15 | Schematic illustration of adhesion strength test | 20 |
| 1-16 | Relationship between keep time and adhesion strength and diffusion layer thick ness | 20 |
| 1-17 | Results of fatigue test | 21 |
| 1-18 | Results of fatigue test | 21 |
| 2-1 | Specimen geometry | 26 |
| 2-2 | Fusing condition | 28 |
| 2-3 | Schematic illustration of sprayed coating | 28 |
| 2-4 | Tensile test specimen | 29 |
| 2-5 | Result of fatigue test | 30 |

| | | |
|------|--|----|
| 2-6 | Fracture surface of V-10h series | 31 |
| 2-7 | Microstructure of sprayed coating | 32 |
| 2-8 | EDX analyses for microstructure of sprayed coating | 33 |
| 2-9 | Vickers hardness distribution | 34 |
| 2-10 | Microstructure of sprayed coating | 35 |
| 2-11 | Vickers hardness distribution | 35 |
| 2-12 | Result of fatigue test | 36 |
| 2-13 | Fracture surface of I-200s series | 37 |
| 2-14 | Result of fatigue test | 38 |
| 2-15 | Fracture surface of V-10h series | 38 |
| 3-1 | Specimen geometry | 42 |
| 3-2 | Steel shot for blasting | 43 |
| 3-3 | Fusing condition | 44 |
| 3-4 | Result of surface roughness | 45 |
| 3-5 | Microstructure of sprayed coating | 46 |
| 3-6 | Result of fatigue tests | 48 |
| 3-7 | Result of Microscopic observations | 48 |
| 3-8 | Result of fatigue tests | 49 |
| 3-9 | SEM observations of interface | 50 |
| 3-10 | SEM observations of interface | 50 |
| 3-11 | Increase ratio of surface area | 52 |
| 3-12 | Result of fatigue tests | 53 |
| 3-13 | Fracture surface of C+spray(V)series | 54 |
| 3-14 | Result of fatigue tests | 54 |
| 3-15 | Microstructure of interface | 55 |
| 3-16 | Schematic illustration of interface | 56 |
| 4-1 | Schematic illustration of sprayed coating | 59 |
| 4-2 | Result of fatigue tests | 60 |
| 4-3 | Fracture surface of V-10h(1.0mm)series ($\sigma = 260\text{MPa}$, $N_f = 1.2 \times 10^6$) | 61 |
| 4-4 | Result of fatigue tests | 62 |

| | | |
|------|--|----|
| 4-5 | The observation of fatigue crack propagation on the coating surface (V-10h(1.0mm)series, $\sigma = 350\text{MPa}$, $N_f = 3.3 \times 10^4$) | 63 |
| 4-6 | Schematic illustration of measurement place | 64 |
| 4-7 | Distribution of the defect size (V-10h series) | 65 |
| 4-8 | Distribution of the defect size (V-0.5h series) | 66 |
| 4-9 | Distribution of the defect size (V-10h series) | 67 |
| 4-10 | SEM observation of crack propagation (V-10h(1.0mm)series, $\sigma = 350\text{MPa}$, $N_f = 3.3 \times 10^4$) | 68 |

表目次

| | | |
|-----|---|----|
| 2-1 | Composition of Ni-based self-fluxing alloy powder | 28 |
| 2-2 | Chemical composition of S35C | 29 |
| 2-3 | Mechanical properties of S35C | 29 |
| 2-4 | Gas frame spraying condition | 29 |
| 2-5 | Effect of fusing time on sprayed coating | 32 |
| 2-6 | Effect of fusing time on porosity | 35 |
| 3-1 | Blasting process condition | 47 |
| 3-2 | Effect of fusing on sprayed coating | 52 |
| 4-1 | Number of defects on the coating surface per unit area | 71 |
| 4-2 | Result of fatigue strength estimation | 74 |
| A-1 | Composition of Ni-based self-fluxing alloy powder | 90 |
| A-2 | Vickers hardness of sprayed coating | 91 |
| B-1 | Variety of <i>HV</i> and defect of considered materials | 95 |

第1章 緒論

近年，産業の進展とともに機械や装置類は高圧化，高速化され，あるいはより高温化での運転が求められるなど，それらを構成している部品や部材などの使用環境はますます厳しくなっている．このような状況では，高機能性を有し，且つ高強度な材料が求められる．

このようなニーズを満たす手段の一つに，材料の表面特性を変化させる表面処理技術がある．本研究で取り扱う溶射法(Thermal spraying method)も表面処理法の1つである．

本論文では，溶射法の中で比較的簡便で，且つ大型部品にも適用可能であり，高疲労強度が期待できるガスフレーム法による自溶合金溶射法に注目し，自溶合金溶射部材の疲労特性に影響を及ぼすと考えられる種々の因子について，自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼすそれらの影響を実験的に検討・考察した．

本章では，まず1.1節で本研究の背景について述べ，1.2節で溶射の原理，特徴，および溶射工程を述べ，1.3節では実際の溶射技術の適用例を挙げる．1.4節では溶射部材に関する従来の研究について概観し，それらを踏まえた上で1.5節に従来の研究における問題点に触れ，1.6節に本研究の目的，意義について述べると共に，本論文の全体の構成を記述する．

1.1 本研究の背景

近年，材料の使用環境は様々な工業および産業の急速な発達とともに，高温にさらされるガスタービン翼や腐食雰囲気中に置かれる化学プラントの構造部材など，より過酷なものとなってきている．しかしながら，その一方で，材料の高性能化，低コスト化や信頼性向上といった要望も一層強まっている．このような問題を解決するための手段として，材料の表面特性を変化させる表面処理技術が注目されてきている．

表面処理法には，材料表面の組織を変化させ，靱性，剛性や疲労強度などの機械的性質を改善する方法と，表面を異なる材料で被覆し，耐食性，耐摩耗性，耐熱性といった優れた機能を材料表面に付与する方法がある．前者には表面焼入れ，窒化，浸炭，ショットピーニングやFPB (Fine Particle Bombardment) があり，また後者にはめっき，物理蒸着 (Physical Vapor Deposition : PVD) や化学蒸着 (Chemical Vapor Deposition : CVD)，および本研究で取り扱う溶射法 (Thermal spraying method) がある．

溶射法は，優れた特徴を持つセラミックス，合金などの溶射材を高温の熱源で熔融，または半熔融状態にし，高速度で材料 (基材) 表面に吹き付けることにより，材料表面に高性能な皮膜を形成する技術である．溶射法は他の表面処理法と比較し，処理が簡便であること，厚膜の形成が容易であることなど多くの利点を有している．これまで溶射法は主に基材の耐食性，耐摩耗性，耐熱性向上を主目的として行われてきた．そのため，これらの特性に関する研究例は数多く報告されている．しかしながら，近年科学技術の発展とともに航空宇宙産業分野，ガスタービン部品，および生体材料など高信頼性を要求される箇所に溶射法が使われつつあるにも拘わらず，疲労特性に関する研究報告はごく僅かであるのが現状である．これは，溶射皮膜組織の形態が溶射材料の種類，溶射方法，処理条件，再溶融処理条件など様々な因子の影響で複雑に変化するためである．しかしながら，溶射法の今後将来の発展，および溶射部材の信頼性・安全性の確保の観点からも，溶射部材の疲労特性に影響を及ぼす因子を把握すること，さらにそれらをコントロールすることにより，より優れた疲労特性を有する溶射材を実現することは非常に有用であると考えられる．

このような点から，著者は溶射処理材，特に自溶合金を溶射した自溶合金溶射部材の疲労特性に関して一連の研究を行った．自溶合金溶射部材の疲労特性に影響を及ぼすと考えられる種々の因子に注目し，自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼす各因子の影響について実験的に検討・考察を加えた．

1.2 溶射の原理，特徴，および処理工程

1.2.1 溶射の原理

溶射法の概略について説明する．溶射法の基本原理は「溶融状態に加熱した溶射材料粒子を基材表面に吹き付け皮膜とする表面改質技術の一種」と言える．Fig.1-1に溶射法の原理を示す．溶射材料を溶融するための高温域はガスの燃焼や電気放電などにより実現され，ここで溶融された溶射粒子は高速ガス流により加速されて基材に衝突し，瞬時に凝固されて皮膜が形成される．

溶射法において成膜される状況をFig.1-2に模式的に示す [1]．溶融された粒子が基材に衝突，同時に扁平化する．また一部は飛沫となって飛び散るものもある．溶融されて液体になった原料粒子が次々と積層してゆくことで成膜される．原子あるいは分子状の原料が膜を形成する化学蒸着法 (CVD) や物理蒸着法 (PVD) などの表面処理法とは大きく異なっている．

溶射プロセスに必要な高温と高速をどのように実現するか，またこの高温・高速域へどのように，どのような原料を供給するかにより様々な溶射法が実用されている．Fig.1-3に示すように高温状態をつくるためのエネルギー源としては，化学エネルギーである燃料の燃焼や爆発 (ガス式)，電気エネルギーによる火花放電やプラズマ (電気式)，光エネルギーとしてのレーザー (光エネルギー式) の3つに大きく分けることができる．さらにそれぞれのエネルギーを利用する形態により細かく分類することができる．例えば，電気エネルギーを利用するプラズマ溶射では，溶射作業を行う環境にしたがい，大気プラズマ溶射，減圧プラズマ溶射，加圧プラズマ溶射などに分類されている．また，化学原料の燃焼エネルギーを利用する溶射法は，連続的な燃焼フレーム (炎) を利用するフレーム溶射法と不連続な爆発燃焼を利用する爆発溶射に分類され，さらに溶射原料の投入法によりフレーム溶射では溶線式，溶棒式，粉末式とに分類される．以下に溶射法の歴史について簡単にまとめておく [1][2]．

<溶射法の歴史>

- | | |
|-------|--|
| 1909年 | Schoopにより金属溶射が発明される(スイス) |
| 1914年 | 同氏によりアーク溶射法が開発される |
| 1920年 | 江沢謙二郎がSchoopによりガス式を導入したが取り扱いが難しく，電気溶融式(交流法)溶射の研究を始める |

- 1922年 同氏により日本メタリコン工業が設立．亜鉛，錫，黄銅，青銅などを溶射により吹き付けた仏像など美術工芸品の製作と販売を行う
- 昭和初期 鉄鋼の防錆防食亜鉛溶射や耐熱用のアルミニウム溶射など，溶射技術は次第に各分野へ拡大．第2次大戦中にはガソリタンクの防食や飛行機エンジンの排気筒などへ利用される
- 戦後 機械工業における高温酸化防止溶射，機械部材の肉盛および補修溶射が拡大
- 1956年頃 自溶合金など硬質耐摩耗合金による表面硬化溶射が開発される
- 1962年頃 プラズマ溶射技術(1957年ユニオンカーバイト社により基本特許)の導入とセラミックス溶射による耐熱耐摩耗コーティングが急速に拡大．また大型構造材への展開もあり，特に溶射を下地とした塗装との複合による防食技術は関門橋(1973年)，大三島橋(1978年)，大鳴門橋(1985年)の一部に応用される
- 1970年代 減圧プラズマ溶射が開発され，ジェットエンジンなどを中心に応用される．
- 1980年代 BrowningによりHVOF(高速フレイム溶射)が開発され，サーメット等硬質皮膜コーティングでは中心的な溶射法として利用されるようになる

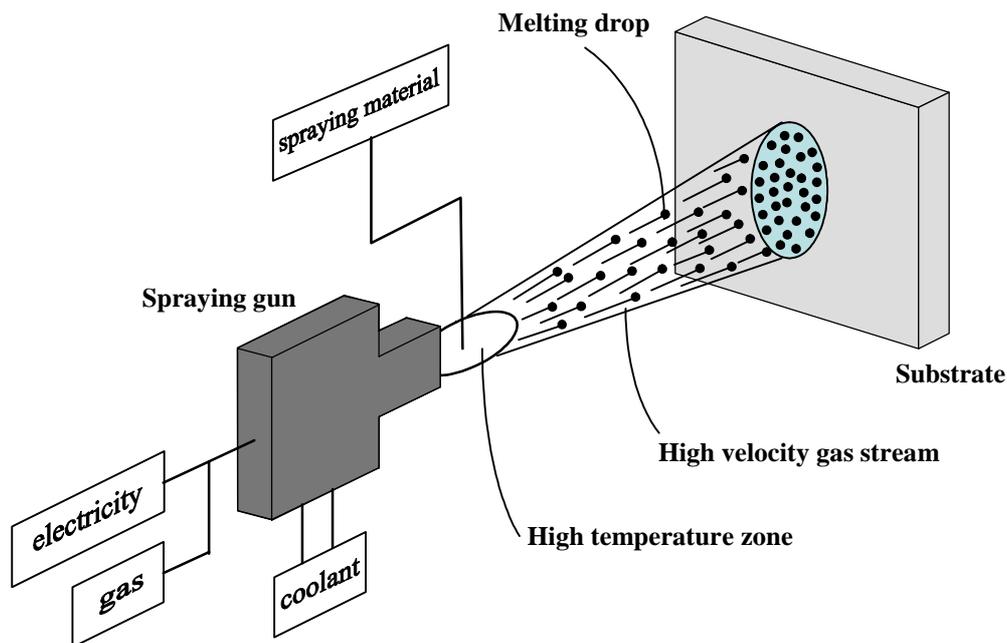


Fig.1-1 Principle of thermal spraying method

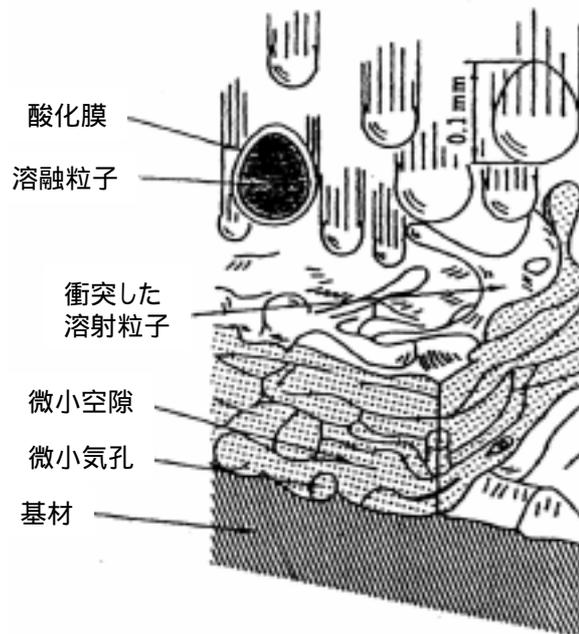


Fig.1-2 Schematic illustration of coating formation[2]

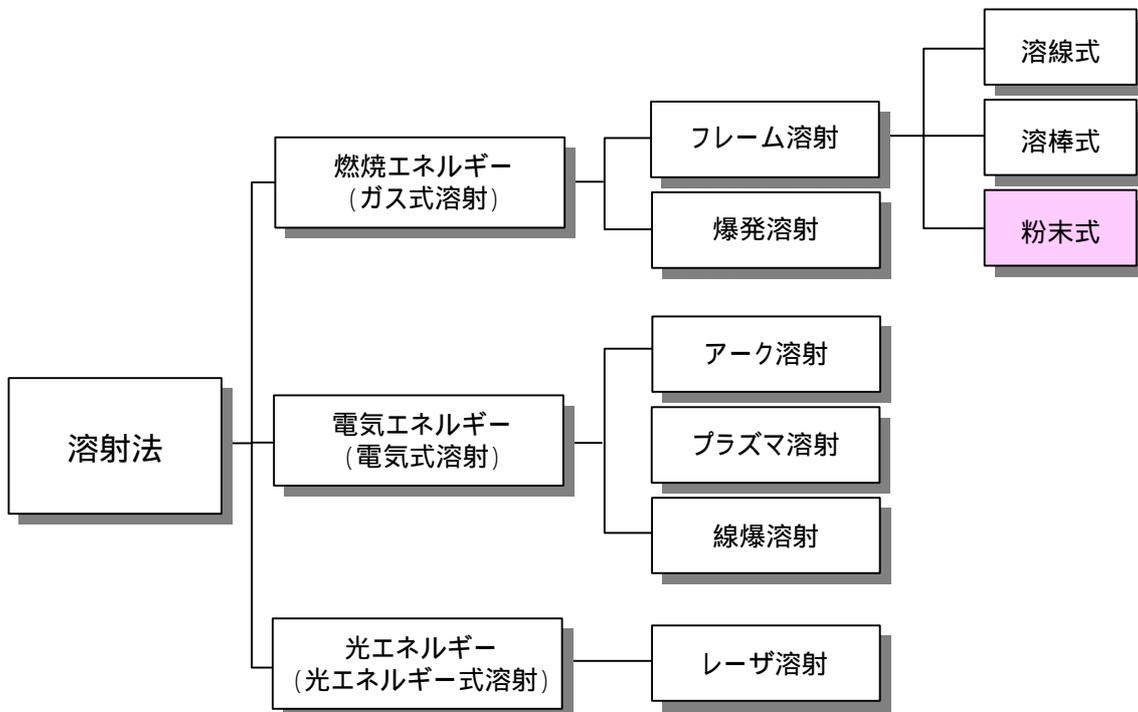


Fig.1-3 Chart of thermal spraying method

1.2.2 溶射法の特徴

溶射法は表面改質技術の一種であるが，固体原料を溶融・投射するというその独特のプロセスのために他の種々の表面改質技術とは異なった以下に示すような特徴（長所）を有している[1],[3]～[5]．

(1)基材材質の選択範囲が広い

金属，セラミックスから，木材，布，紙など有機材料までほとんどあらゆる材料に対して皮膜形成が可能である．これはCVD法などと異なり基材自体を加熱する必要がないこと，またメッキ法のように液体に浸漬する必要がないことによる．

(2)溶射材料の選択範囲が広い

溶射材料として金属，合金，セラミックス，サーメット，ガラス，プラスチック，またそれらを混合したものを溶射することが可能である．また溶射法に応じて粉末をはじめ，ワイヤや棒など様々な形状で利用される．さらに溶射中の材料供給をコントロールすることにより多層皮膜や傾斜組成皮膜も可能である．

(3)皮膜形成速度が高い

CVD法やPVD法に比較して大幅に皮膜形成が早い．

(4)溶射加工寸法に制限がない

真空蒸着やCVD法のように特定の容器の中で行う必要がないため，広い面積の基材に対して皮膜を形成することが可能である．

(5)現場施工が可能

電源や燃焼ガスおよび圧縮空気さえ用意できればほとんどの溶射加工は溶射する対象物が設置されている現場でコーティング操作が可能である．

(6)ドライプロセスであり，環境への負担が小さい

環境への配慮が最近特に重要視されるようになっているが，有毒な液体を使い且つプロセス後の後処理コストが必要なメッキ法に比較すると，溶射法は環境への有害な影響の少ないドライプロセスである．

一方短所としては，以下のような点が挙げられる．

(1)溶射皮膜と基材との密着性が弱く，はく離が生じやすい．

(2)溶射皮膜中には，積層処理時に生じた微小な気孔や溶射粒子間の空隙（積層粒子界面）などが多数存在している

1.2.3 自溶合金溶射の特徴

前述した溶射法の短所を補うべく，本研究で対象とした自溶合金 (self-fluxing alloy) が開発された．自溶合金とは，ニッケル基 (Ni)，ニッケルクロム基 (NiCr) またはコバルト基 (Co) の合金にホウ素 (B) とケイ素 (Si) の溶剤を添加して造った合金のことであり，本研究に使用した粉末式ガスフレイム溶射法に適している．Fig.1-2に示した通り，溶射したままの皮膜には，微小な気孔や積層粒子界面などが多数存在している．この多孔性の自溶合金皮膜をアセチレン炎，水素炎などのトーチ，炉 (真空炉，電気炉など)，高周波誘導加熱装置など [6] ~ [9] により加熱し再溶融すると，合金中に含まれるホウ素およびケイ素がフラックス (flux) として作用し，溶射皮膜中の金属酸化物をホウケイ酸ガラスとして溶解浮上させ，溶射皮膜は酸化物や欠陥の少ない皮膜となる．同時に，基材表面部の微小凹凸のすみずみまで溶融された溶射材料が流れ込むことによって機械的噛付き力が向上し，さらに基材 - 皮膜界面には厚さ数十 μm の拡散層が形成されることにより，皮膜と基材との密着性も向上する．この処理を再溶融処理 (以下フュージング) という．以下に自溶合金溶射の特長を挙げる．

- (1) フュージングにより，溶射皮膜中の溶射欠陥，空孔は著しく減少するため，種々の腐食液体にも耐食性が優れている．
- (2) 高硬度の皮膜であるため，高温においても耐摩耗性に優れ，高温下での過酷な環境に対しても有効である．
- (3) フュージングにより皮膜 - 基材界面が冶金的に結合しているため，はく離を生じにくい．

1.2.4 溶射処理工程

溶射処理工程は，大きく前処理，溶射処理，後処理の3工程に分けられる[4]．

前処理は，主に基材 - 皮膜間の密着性を向上させることを目的としており，2つの段階に分けられている．最初に行われるのが基材表面の洗浄化である．基材に付着した油脂類や酸化物など，皮膜の密着を妨げるような不純物を溶剤洗浄，アルカリ洗浄や酸洗浄によって除去することを目的としている．続いて，基材表面部の粗面化が行われる．この粗面化によって基材表面に微小な凹凸を形成し，飛来した溶射粒子がそこに噛み合うようにすることで強固な密着性を実現している（これを投錨効果という）．この粗面化工程は，グリッドブラスト法，またはアルミナブラスト法などによって行われる．

溶射処理は，溶射粉末を燃焼あるいは電気的エネルギーを用いて，溶融あるいはそれに近い状態にまで加熱し，基材に吹き付けることで皮膜を形成する処理である．その方法はFig.1-3に示したように熱源の種類により分類される．本研究で用いたガスフレイム溶射法はガス式溶射に分類され，燃料には主にアセチレンが用いられ，酸素との混合気体として燃焼される．また溶射材料は線材，棒材，または粉末状の形態で用いられるが，粉末状の場合には溶射ガン上方のホッパよりフレイム流中に送り込まれ，基材に吹き付けられる．その際，フレイム流に空気ジェットを吹き込み，加速して用いることが多い．その結果，溶射材料は高速度で基材に吹き付けられる．本研究で用いたガスフレイム溶射法の概要図をFig.1-4に示す[4]．

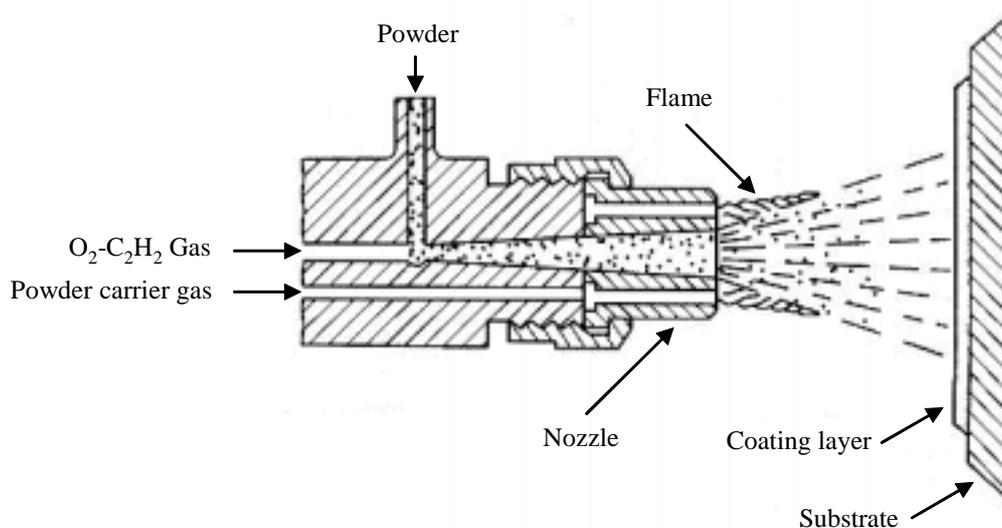


Fig.1-4 Schematic illustration of a generic gas flame spray torch[4]

Fig.1-2に示したように，溶射したままの皮膜では，微小な気孔や積層粒子界面などが多数存在している．そのため，これらの問題点を改善することを目的として，後処理として皮膜に塗料を塗る処理，皮膜中の気孔や隙間に封孔剤を浸透させて封じる封孔処理，また自溶合金皮膜に対しては前述したフュージングが行われる．

ここで，本研究で用いた溶射設備等について触れておく．

本研究では，溶射条件を詳細に，且つ様々変化させた溶射材を作製するため，豊橋技術科学大学接合加工研究室 福本昌宏教授のご協力のもと，福本研究室の溶射設備を借用し，大部分の試験片を自身で作製した（一部ワークショップに依頼したものも有）．Fig.1-5に示すSULZER METCO社製ThermoSprayGun 5P-IIを用い，Fig.1-6に示す溶射ブース内で溶射処理を行った．なお，溶射ガンの移動はトラバーサによりx軸，およびy軸方向に制御可能である．

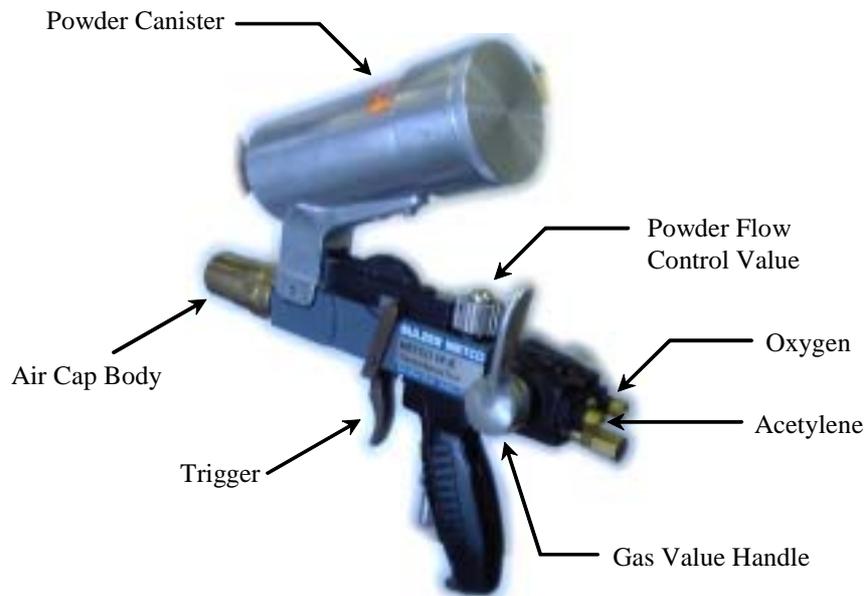


Fig.1-5 Spray Gun used in this study
(SULZER METCO (US) Inc)



Fig.1-6 Spraying booth

1.3 溶射技術の適用例

溶射技術が工業界で実用されている例は数多くある。ここでは代表的な実用例を挙げておく。まず、原子力発電における高温ガス実験炉がある [10]。炉心近傍はヘリウム雰囲気中で運転中に400～1000℃となり、部材間のしゅう動部に凝着やかじり摩耗を生じる可能性があるため、炉心拘束機構、炉心サポートプレートなどにセラミック溶射を施している。

また自動車工業においては、エンジンにある酸素センサに、白金電極のエロージョン防止のためにセラミック溶射が行われている。さらに自動車の軽量化の目的で、アルミニウム合金製にしたシリンダヘッドと接触するエンジン・バルブリフタ(アルミニウム合金製)への溶射がある。これは、同種材料同士の接触による凝着摩耗を防ぐため、リフタの外周部に炭素鋼の溶射を行う。この軽量化によって燃費が向上する[11]。

また鉄道において、鉄道線路における分岐器は保安上、最重要部材であり、その保守点検は保線上重要な作業である。分岐器はトングレールが鋼製床板の上で滑る構造になっている。トングレールが滑らかに滑り、基本レールに密着するように、定期的な潤滑油の塗布が必要であり、特に降雨後は防錆のために必ず塗油作業が行われている。さらに床板は車両通過時に大きな繰返し衝撃荷重を受けるとともに、鉄粉や砂塵が多く存在する過酷な環境で使用されるので、特に耐摩耗性が要求される。このような状況に対処するために、床板にセラミックスの溶射が行われ、さらに基本レール近傍は肉盛溶射を施してある。この結果、適当な潤滑油を用いれば、5年間相当時間経過しても皮膜中に50%以上の油が残存すること、また分岐器は1年1回の精密点検時に潤滑油を補給すれば、完全に初期の状態に復帰する。さらに車両通過時に床板に作用する荷重条件を想定して行った曲げ疲労試験において、皮膜にはく離や割れなどは全く発生しなかったとする報告もある[12]。

航空機用のジェットエンジンの各部には溶射が使用されている。その使用範囲は溶射加工技術の発展とともに溶射の信頼性が高まることにより拡大している。大型ジェットエンジン本体の約70%の部品には溶射処理が施されている。ジェットエンジンに使用される溶射は、耐摩耗性の向上、断熱皮膜の形成、耐食・耐酸化性の向上、寸法回復の目的として使用されている。耐摩耗性の向上にはタングステンコバルト(WCo)などの溶射材料を使用している。

このように溶射技術は、様々な工業分野で実用されており、その疲労特性を明らかにすることは非常に重要である。しかしながら、前述したとおり耐摩耗性、耐食性、耐熱性に関する研究は盛んに行われているものの、その疲労特性に関する研究は立ち遅れているのが現状であり、溶射部材の疲労破壊現象に関しては不明な点が多く残されている。今後の

溶射部材の適用分野拡大，促進のためには，これらの問題点を解決しなくてはならない．

1.4 溶射に関する従来の研究

近年，溶射部材の実用範囲の拡大にともない，溶射部材に関する研究が数多く報告されている．溶射部材に関する研究は4つに大別される．まず (i) 溶射皮膜 - 基材界面の密着性に関する研究 [13] ~ [32]，次に (ii) 溶射皮膜の耐食性，耐摩耗性，耐熱性に関する研究 [33] ~ [54]，次に (iii) フュージングに関する研究 [55] ~ [59]，最後に (iv) 疲労特性に関する研究 [60] ~ [83] である．ここでは従来までに行われてきたいくつかの研究例を概観する．

1.4.1 溶射皮膜 - 基材界面の密着性に関する研究

溶射皮膜と基材の密着性に関して多くの研究が行われているが，密着性評価手法が確立していないという大きな課題のため，様々な密着強度試験が行われている．

丸山ら [25] は，種々の表面粗さを有する基材に純銅粉末をガスフレーム溶射した溶射部材に対し，引張密着強さ試験法 (Fig.1-7) により密着強さを測定し，密着強さに及ぼす基材表面状態の影響について実験を行っている．基材表面粗さが約40 μm までの領域では粗さの増加と共に密着強さも増大するが，粗さがその値を超えると密着強さは減少する傾向にあること，また基材表面の凹凸勾配が大きくなると，密着強さも大きくなることを明らかとしている．

また福本らは，密着強度試験に関して様々な取り組みを行っている [26] ~ [30]．例えば，プラスト条件を種々変化させ異なる表面を形成した基材に対し，異なる余熱条件によりNiCr粉末をプラズマ溶射した溶射皮膜の密着強さをせん断密着強度試験 (Fig.1-8) により評価している [29]．その結果，基材粗さが粗いほど密着強さは強いこと，また余熱温度が高いほど密着強さが強いことを明らかとしている．また同氏らは，実験結果にばらつきが大きいというせん断密着強度試験の問題点を克服するため，改良型円筒せん断密着試験法 (Fig.1-9) も提案している [30]．これにより試験結果のばらつきを著しく抑制できることを報告している．

また天田ら [31] は，プラスト処理により形成される表面形状を表現する手法にフラクタル幾何学を導入し，フラクタル次元Dが溶射皮膜の密着強度に及ぼす影響について，引張試験 (Fig.1-10) およびせん断密着強度試験 (Fig.1-11) を用いて調べている．その結果，プラスト処理により形成される基材断面はフラクタル性を有していること，またフラクタル次元Dの増加とともに溶射皮膜の密着強度が増加することを明らかとしている．

またElmoursiら [32] は種々の基材 (黄銅，鋳鉄，銅など) に種々の溶射材 (銅，亜鉛，アルミニウム，アルミナなど) を溶射し，ASTM規格の引抜試験 (Fig.1-12) により密着強度を測

定している．その結果，基材と皮膜の組み合わせにより評価可能である場合と，ばらつきが著しい場合とがあり，全ての溶射材の密着強さを特定の試験法で評価することは困難であると報告している．

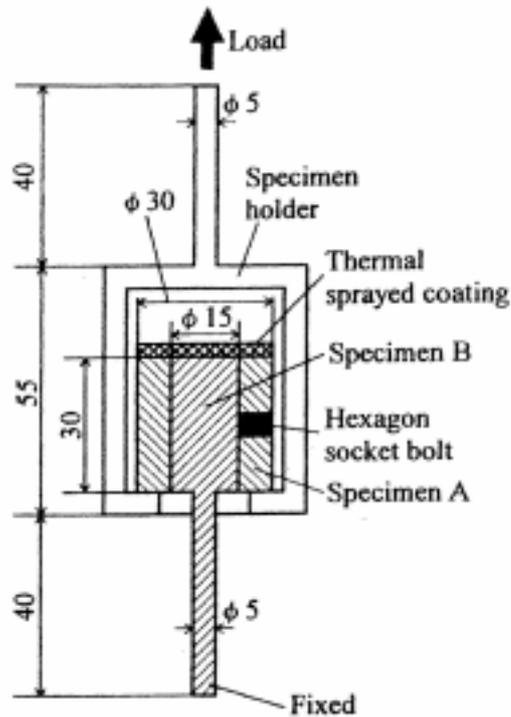


Fig.1-7 Shape and size of the specimen used in the adhesive strength test[25]

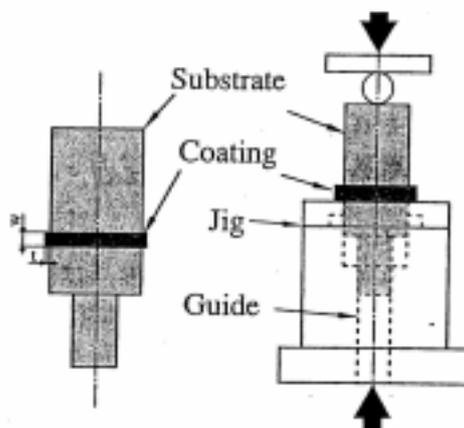


Fig.1-8 Specimen and shear test jig.[29]

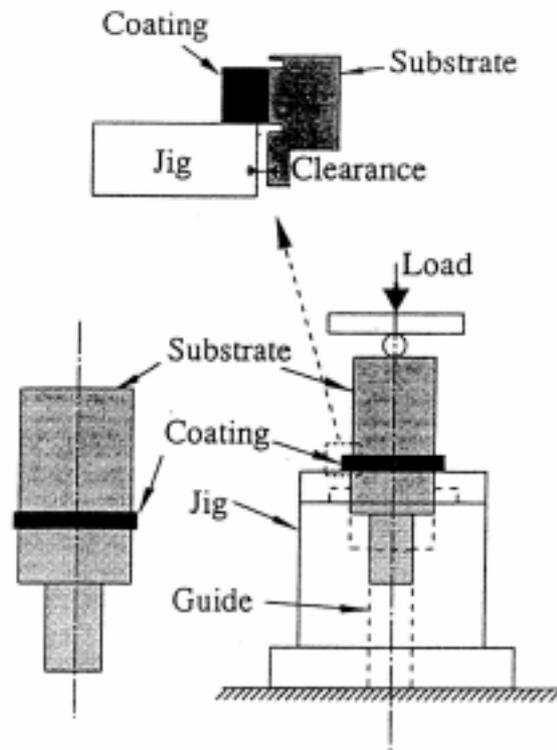


Fig. 1-9 Schematic diagram of modified ring shear testing specimen and jigs[30]

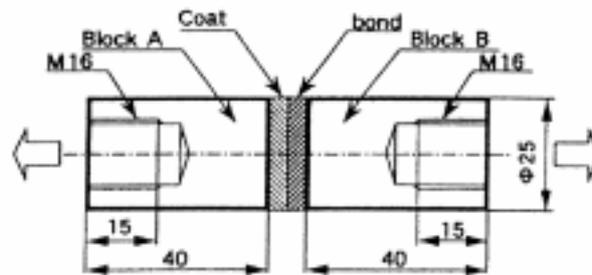


Fig. 1-10 Specimen used in adhesive strength test[31]

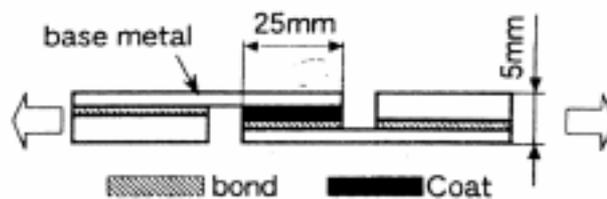


Fig. 1-11 Specimen used in shearing test[31]

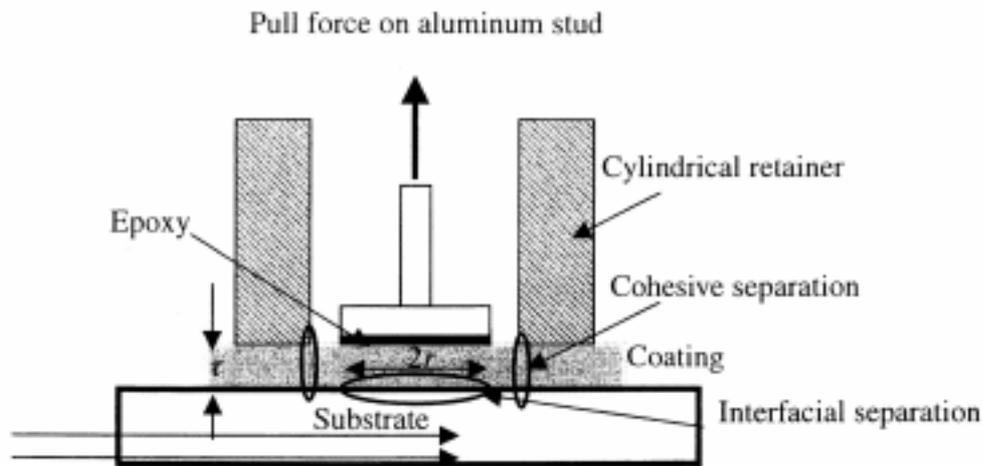


Fig. 1-12 Schematic diagram of a stud-pull tester for measuring coating adhesion[32]

1.4.2 耐食性，耐摩耗性，耐熱性に関する研究

溶射皮膜の耐摩耗性に関する研究としては，古久保ら [39] が異なる大学・研究機関で同一条件で処理した4種類のセラミックス溶射皮膜についてアブレイジョン摩耗試験機により摩耗特性を評価している．その結果，セラミックス溶射皮膜の摩耗特性には皮膜の密度，硬さのみではなく，溶着粒子間の接合強さ，気孔という組織的な因子も考慮する必要があることを明らかとしている．

山田ら [46] は，ごみ焼却ボイラチューブの耐食性の向上についての研究を報告している．近年，ごみ焼却炉においてはごみ質の高カロリー化，熱回収の高温高压化が進む傾向にあり，その結果腐食環境がより複雑で厳しくなっている．これに対応するため溶射皮膜の実機調査を行い，自溶合金皮膜の耐食性を確認した．しかし，この皮膜は作製時の熱処理作業の煩雑化と熱変形対策に問題がある．そこで爆発溶射法を用いて耐食性皮膜の施工法の開発を行った．その結果，As-sprayed状態で良好な耐食性を示すことを高温ガス腐食試験により確認している．

またPetersら [47] は，カーバイド皮膜のすべり摩耗挙動について研究を行っている．潤滑不足状態では，すべり面の摩耗速度は引っかきや焼付きを起こし，掘起しや凝着に支配される現象が起こる．一般に炭化物のような硬質物を多量に含む溶射皮膜は高い耐焼付き性を有するが，鉄系材料とすべり接触すると比較的低い温度，すべり速度および接触圧力で

凝着を引き起こす。皮膜に固体潤滑油を添加することで、皮膜中の気孔率を増加させ、この凝着を改善することができることを報告している。

また福本ら [51] は、Ni基自溶合金溶射部材の摩耗特性について研究を行っている。その結果、皮膜内気孔率の低減にともない耐摩耗性が向上すること、また皮膜のミクロ硬さよりもマクロな硬さの方がより耐摩耗性に影響を及ぼすことを明らかとしている。

1.4.3 フュージングに関する研究

自溶合金溶射特有の処理であるフュージングに関する研究も数多くなされている。

松原ら [56] は、Co基自溶合金に対し加熱拡散処理を行い、皮膜 - 基材界面に形成される合金層などについて研究を行っている。その結果、加熱拡散処理により溶射皮膜と基材との境界部には接合層が生成されること、またそれが皮膜と基材の中に含有する合金元素の相互拡散によって生じる固溶体合金層であることを明らかにした。

また坂田ら [57] は、加熱拡散処理したNi基自溶合金溶射皮膜の組織変化と、皮膜 - 基材界面に形成される接合層について詳細に調査している。その結果、皮膜 - 基材界面に形成される接合層はNi, Fe, Cr, Siからなる合金層であること、また合金層幅は加熱温度の上昇および保持時間の増加に伴って増大し、トーチフュージングの場合はかなり小さいことを明らかとしている。

ここでフュージングを施すことにより基材 - 皮膜間で起こる相互拡散現象について説明する [84]。一般に、溶媒金属A中に溶質Bが固溶しているとき、溶質原子Bの拡散は次に示すFickの第2法則によって記述される。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad \dots\dots\dots(1.1)$$

(1-1) 式において、cは位置xにおける溶質原子Bの濃度である。また、Dは拡散係数と呼ばれ、単位濃度勾配により単位面積を通して単位時間に移動する原子の量を表している。これは溶質元素、拡散が行われる場の温度によって変化する値である。拡散係数DはArrheniusの式により以下のように表される。

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad \dots\dots\dots(1.2)$$

ここでQは拡散のための活性化エネルギーであり、Rは気体定数、T(K)は拡散温度である。D₀は振動数項と呼ばれる因子であり、無限大の温度における拡散係数を表している。(1-1)、(1-2) 式により、拡散係数が決まれば溶媒金属A中に溶質Bが固溶しているときの溶

質原子Bの拡散現象は表される．したがってフュージングによる相互拡散により形成される拡散層厚さは(1-1)，(1-2)式およびKidsonの式より以下のように表される．

$$\text{Diffusion layer thickness} = C \cdot \exp\left(-\frac{1}{T}\right) \cdot t^{0.5} \quad \dots\dots\dots(1.3)$$

ここでCは積分定数，tは時間を示している．以上の式より，拡散層厚さは時間と温度により決定されることがわかる．

1.4.4 疲労特性に関する研究

近年，溶射材の疲労特性に関する研究がいくつか報告されるようになってきている．しかしながらそのほとんどがセラミックス，サーメットなどフュージングを必要としない溶射材についてである．

たとえば黄ら [65]は，炭素鋼(S45C)にセラミック溶射を施した溶射材について，その疲労強度と破壊機構について研究を行っている．その結果，疲労負荷過程において皮膜 - 基材界面を起点とした疲労き裂が発生・進展し最終破断に至ること，またセラミック溶射材の疲労強度は，基本的には基材の特性によって決まることを明らかとしている．また同氏は同様なセラミック溶射材の腐食疲労試験も行っており [68]，腐食環境中(塩水)では，溶射皮膜が塩水を遮断し，基材への浸透を防ぐことにより，疲労強度が改善されることを示している．

またPadillaら [77]は，鋼にNiAlMo合金をHVOFにより溶射した溶射材について疲労試験を行い，その結果，溶射材は基材に比べ低い疲労強度を示したことを報告している．これはブラスト処理に使用したアルミナグリッドが界面近傍に残留し，これが疲労負荷過程において皮膜の広範囲なはく離を助長したためであると述べている．

また田尻ら [71]は，S45Cに2種類のWC-12mass%Co粉末(溶融破碎粉，造粒焼結粉)をそれぞれ溶射した溶射材に対し，高サイクル疲労試験を行い，溶射皮膜内に生じるき裂およびはく離などの損傷について詳細に調べている．その結果，ブラスト処理を施すことにより基材に比べ疲労強度は大きく向上するものの，溶射被覆材およびブラストのみの材料の疲労強度に大きな差は確認されないこと，また粉末の種類により観察される疲労き裂の形態が変化することを明らかとしている．

このように，フュージングを必要としない溶射材には，基材に対する大きな疲労強度の向上は期待できないことがわかる．しかしながら近年，慶應義塾大学清水研究室では，自溶合金溶射部材の疲労特性に関して系統的な研究 [78] ~ [83] を行っており，溶射部材の著しい疲労強度向上を報告している．

たとえば小茂鳥ら [78] によって、Co基自溶合金をガスフレイム法で溶射し、手作業および真空炉を用いてフュージングを施した溶射部材の疲労特性に関する研究が行われた。その結果、手作業によってフュージングを施した溶射部材では、皮膜性状や疲労強度のばらつきが大きく、明確な疲労寿命を持たないこと (Fig.1-13)、また真空炉を用いてフュージング温度を制御した場合、皮膜性状が均一となり疲労寿命のばらつきが少なくなり、基材の疲労強度に比べ100%以上疲労強度が向上すること (Fig.1-14) が明らかとされている。

また竹下ら [80] によって、真空炉を用いてフュージングを施した溶射部材のフュージング保持時間と密着強度に関する研究が行われた。この中で竹下らは、従来の密着強度試験法の問題点に触れ、それらを改善すべく新しい密着強度評価法 (Fig.1-15) を提案している。その結果、フュージング保持時間の増加とともに、拡散層厚さが増加すること、また形成された拡散層厚さに比例して基材 - 皮膜間の密着強度が上昇することを明らかとしている (Fig.1-16)。

また呉らは、Co基自溶合金溶射部材の疲労特性について一連の研究 [81] ~ [83] を行っている。まず溶射皮膜厚さを種々変化させたCo基自溶合金溶射部材の疲労特性を調査した結果、溶射皮膜厚さが薄い溶射部材 (皮膜厚さ0.3mm, 0.5mm) は疲労負荷過程ではく離を生じ、疲労強度改善効果は小さいことを明らかとしている (Fig.1-17)。またCo基自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼすフュージング方法 (電気炉, 真空炉, 高周波誘導加熱装置) の影響について検討を行い、その結果、高周波誘導加熱装置を用いて最も短時間でフュージングを施した溶射部材の皮膜は、空孔の少ない良好なものとなるが、疲労負荷過程で皮膜 - 基材間のはく離が生じ、その結果疲労強度の大幅な改善には至らないものの、電気炉および真空炉を用いてフュージングを施した溶射部材は、基材の疲労強度に比べ約250%もの著しい疲労強度向上が確認されることを明らかとしている (Fig.1-18)。

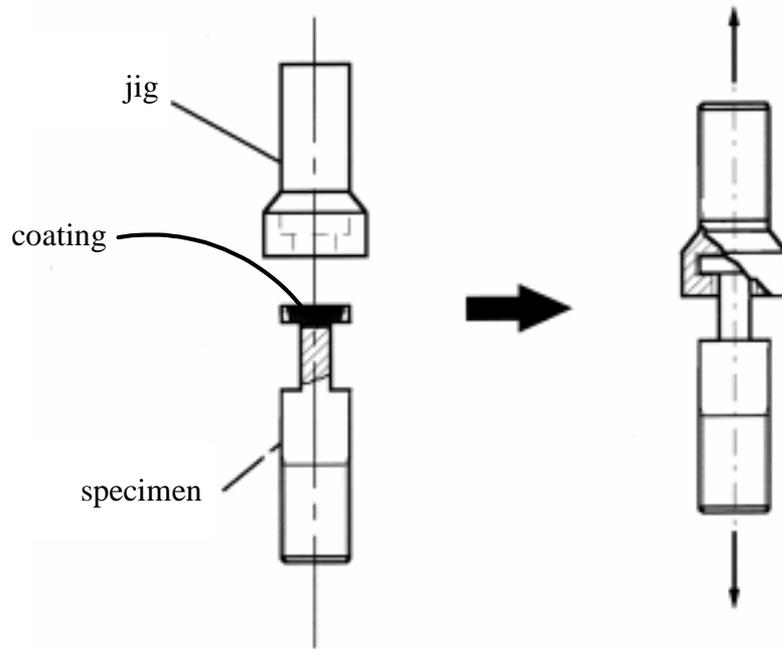


Fig. 1-15 Schematic illustration of adhesion strength test[80]

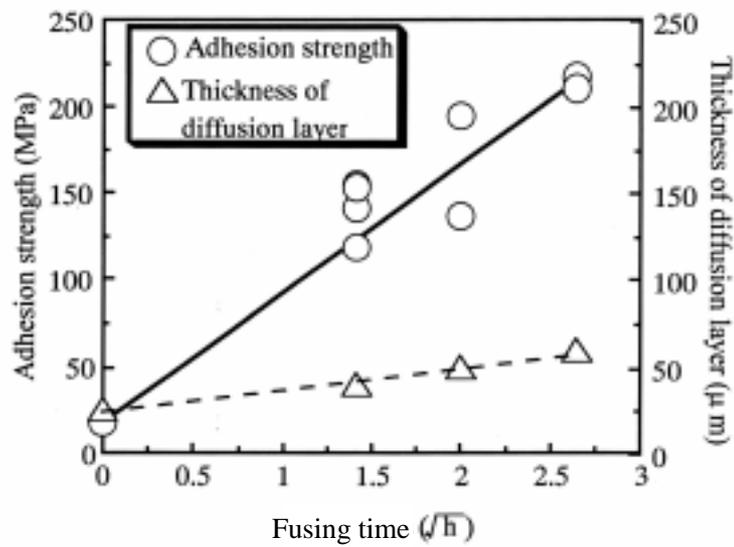


Fig. 1-16 Relationship between fusing time and adhesion strength and diffusion layer thickness[80]

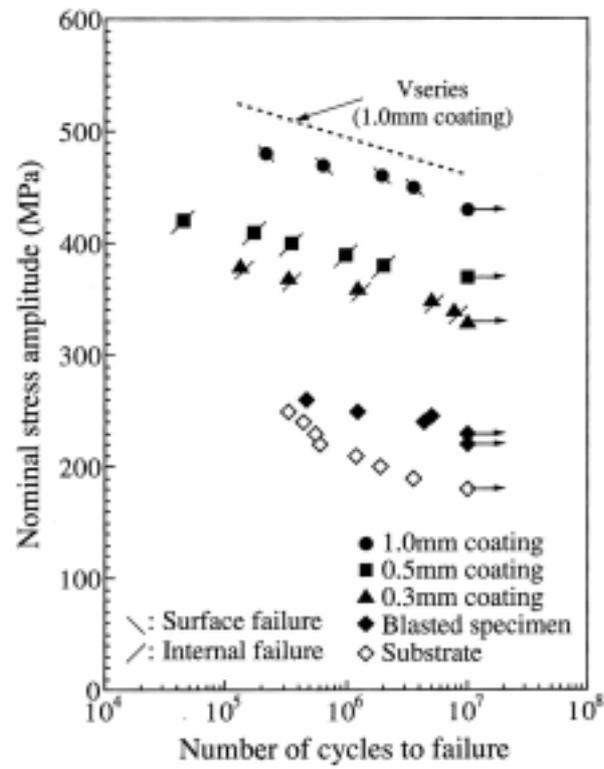


Fig. 1-17 Results of fatigue tests[82]

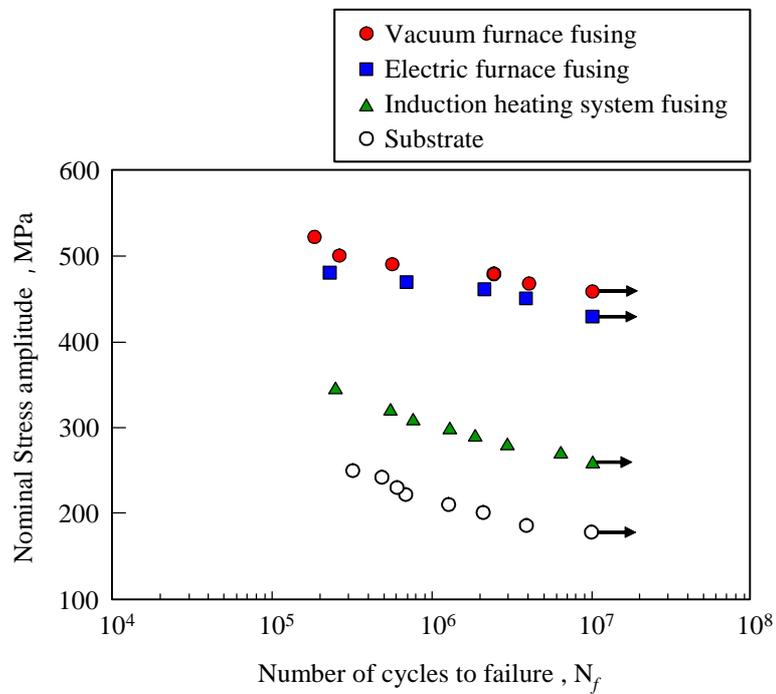


Fig. 1-18 Results of fatigue tests[83]

1.5 従来の研究における問題点

従来の溶射部材の研究に関する問題点として以下の2点が挙げられる。

(1)皮膜 - 基材界面密着性に関する研究

引張，せん断などを利用した密着強度試験により，密着強度に及ぼす基材表面性状の研究は多々行われているが，そのどれもが静的負荷下での密着強度試験にとどまっており，繰返し応力負荷下での疲労特性に及ぼす基材表面形状に関する研究は行われていない。

(2)疲労特性に関する研究

近年，溶射部材の疲労特性に関する研究がいくつか報告されるようになってきたが，そのほとんどがセラミックス，サーメットなどフュージングを施さない溶射部材に関するものであり，Fig.1-2に示した通りラメラ構造であるこのような溶射部材は，疲労負荷過程において容易に皮膜のはく離を生じる。その結果，大きな疲労強度改善について報告しているものはなく，さらには基材に比べ疲労強度が低下したという報告 [76][77] もある。過去慶應義塾大学清水研究室において行われたCo基自溶合金溶射部材の一連の実験結果より，自溶合金溶射部材は著しい疲労強度改善効果が期待できることから，自溶合金溶射部材に関するさらなる疲労特性の解明，および得られた知見を基に，より積極的に溶射材を構造部材として利用することが可能になれば，工業的にも非常に有用であると考えられる。また，近年Co基自溶合金中に含まれるCoは中性子照射などにより容易に人工放射性核種であるCo-60へ変態することが報告され，溶射部材が大量に使用されている原子力施設などでは，その利用が懸念され，代替としてNi基自溶合金が主流となっている。このことから，Ni基自溶合金の疲労特性に関する研究が急務であると考えられる。

1.6 本研究の目的と意義

溶射は、基材に耐食性、耐摩耗性、耐熱性を付与する目的で開発された表面処理技術である。しかしながら、近年ガスタービンのブレードや、エンジン部品などをはじめとして、幅広い分野で実用されているにも拘わらず、溶射が施された部材の疲労特性に関する研究報告例はごく僅かであるのが現状である。これは、溶射皮膜組織の形態が溶射材料の種類、溶射方法、処理条件、フュージング条件など様々な因子の影響で複雑に変化するためである。しかしながら、溶射部材の信頼性・安全性の確保の観点からも、溶射部材の疲労特性に影響を及ぼす因子を把握すること、さらにそれらをコントロールすることにより、より優れた疲労特性を有する溶射材を実現することは非常に有用であると考えられる。

本研究では、数多い溶射法の中で、疲労強度改善効果が高いと考えられるNi基自溶合金溶射法について、その疲労特性の解明を行うことを目的とした。

まず、自溶合金溶射部材の疲労特性に影響を及ぼすと考えられる種々の因子(プラスト条件、溶射処理条件、皮膜厚さ、フュージング温度、フュージング時間、フュージング方法など)の中で、本研究では(i)フュージング保持温度、(ii)プラスト処理により形成される基材表面形状、および(iii)皮膜厚さに注目し、溶射部材の疲労特性に及ぼすこれらの因子の影響を解明する。

- (1) 同一フュージング温度の下、フュージング保持時間のみ変化させたNi基自溶合金溶射部材を用い、Ni基自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼすフュージング保持時間の影響について実験的に検討・考察を行った。また、得られた実験結果を基に、より疲労強度改善効果の高いフュージング条件の提案、および実験的考察を行った。(第2章)
- (2) 異なるプラスト条件により、異なる表面粗さを有する基材に対し、同一の溶射処理、および同一のフュージングを施したNi基自溶合金溶射部材を用い、Ni基自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼす基材表面粗さの影響について実験的に検討・考察を行った。またその際、保持時間の異なる長短2種類のフュージングを施し、フュージング保持時間の異なる場合における基材表面粗さの影響についても考察を行った。(第3章)
- (3) 同一の溶射処理条件およびフュージング条件の下、皮膜厚さのみを変化させたNi基自溶合金溶射部材を用い、Ni基自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼす皮膜厚さの影響

響について実験的に検討・考察を行った。また得られた知見を基に，Ni基自溶合金溶射部材の疲労特性を支配する因子について検討を行った。(第4章)

これら一連の研究により，自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼす因子を明確にすることができる。また得られた知見により，より優れた疲労特性を有する自溶合金溶射部材の実現が可能となり，自溶合金溶射部材の高い信頼性，安全性の確保に繋がると考えられる。

第2章 自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼす フュージング時間の影響

2.1 緒言

比較的安価な材料に対して高性能な合金を溶射することにより，その耐食性や耐熱性，耐摩耗性の向上 [33] ~ [54] を図る溶射法は，簡便な表面処理手法の一つとして近年注目されており，ガスタービンのブレードや，エンジン部品などをはじめとして，幅広い分野で実用されている．それにも拘わらず，溶射が施された部材の疲労特性，特に自溶合金溶射部材に関する研究 [78] ~ [83] はあまり行われていないため，疲労に対する信頼性と安全性の確保に関しては，必ずしも十分とは言えないのが現状である．溶射処理には多くの種類の投射材が利用され，また処理プロセスも近年数多く提案されている．本研究ではその中で，比較的簡便であり大型部品に対しても適用可能なガスフレーム法による自溶合金の溶射に注目することとした．

自溶合金溶射部材は，溶射処理後にフュージングを施すことにより皮膜組織を均質化し，さらに皮膜中の空孔を除去した後に実用に供される．このフュージングは通常，トーチを用いて手作業で行われるため，処理時間や温度に関しては作業者の経験や勘に頼るところが多い．その結果，皮膜の疲労寿命や強度に大きなばらつきが発生することとなり，十分な疲労信頼性を確保することが困難であるという問題点が残されている [78] ．

慶應義塾大学清水研究室ではこれまでに，フュージング時の溶射皮膜温度のばらつきの抑制を目的として，温度制御が可能な雰囲気炉，真空炉および高周波誘導加熱装置を用いたフュージングを提案し，それらを用いて処理したCo基自溶合金溶射部材の疲労特性について研究を行った [81] ~ [83] ．その結果，フュージング時の処理温度を制御することにより，疲労寿命のばらつきの抑制が可能となること，また，基材と比較して疲労強度を飛躍的に向上しうることを明らかにした．かかるフュージング処理をより有効に行うためには，処理温度のコントロールに加え，適切な処理時間の選定が必要と考えられる．そこで

本研究では、自溶合金溶射部材の疲労特性に与えるフュージング時間の影響を解明することを目的として、処理時間を系統的に変化させた試験片を準備し、疲労強度と破壊メカニズムに及ぼすフュージング時間の影響について検討・考察を加えた。

2.2 供試材および実験方法

2.2.1 供試材の準備

基材として機械構造用鋼S35Cを用い、まず同材をFig.2-1に示す砂時計型試験片に機械加工した後、R部表面をエメリー紙 (#400 ~ #2000), およびアルミナ粉末 (0.3 μ m) により鏡面状に研磨した。その後、このR部にTable2-1に示す化学成分を有するNi基自溶合金 ((株) 福田金属箔粉工業社製 FUKUDAALLOY FP-6M) をガスフレーム法により溶射した。通常の溶射工程では、基材と皮膜の機械的噛付き (アンカー力) を向上させることを目的としたブラスト処理が施される。しかしながら、ブラスト処理により形成される基材表面の粗さは、同一条件のもとで作製した試験片間でも大きくばらつくことがあり、このようなアンカー力と基材表面粗さのばらつきが疲労特性に及ぼす影響を除去するため、本研究ではあえてブラスト処理は行わず鏡面状態のR部に溶射を施した。Table2-2, Table2-3, Fig.2-2に基材S35Cの化学成分、機械的特性、および組織写真を、Table2-4に溶射処理条件を示す。

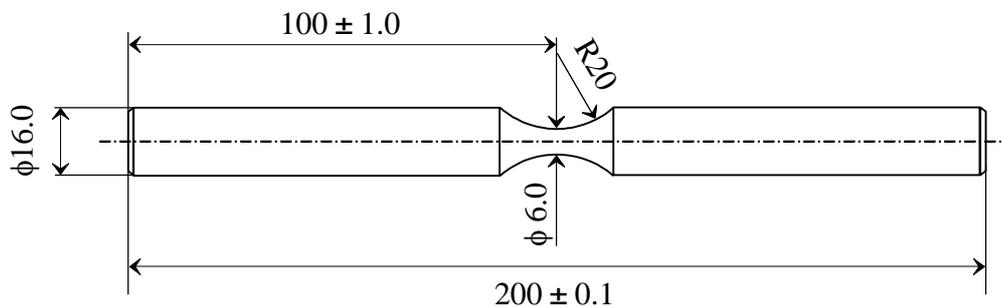


Fig.2-1 Specimen geometry

Table2-1 Chemical composition of Ni-based self-fluxing alloy powder

| Ni | Cr | B | Si | Fe | C |
|------|------|------|------|------|------|
| Bal. | 14.7 | 2.96 | 4.40 | 2.67 | 0.60 |

(wt,%)

Table2-2 Chemical composition of S35C

| C | Si | Mn | P | S | Cu | Ni | Cr |
|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 0.33 | 0.17 | 0.64 | 0.09 | 0.14 | 0.08 | 0.03 | 0.13 |

(wt,%)

Table2-3 Mechanical properties of S35C

| | Young's modulus | Tensile strength | 0.2% proof stress |
|------|-----------------|------------------|-------------------|
| S35C | 206GPa | 648MPa | 479MPa |

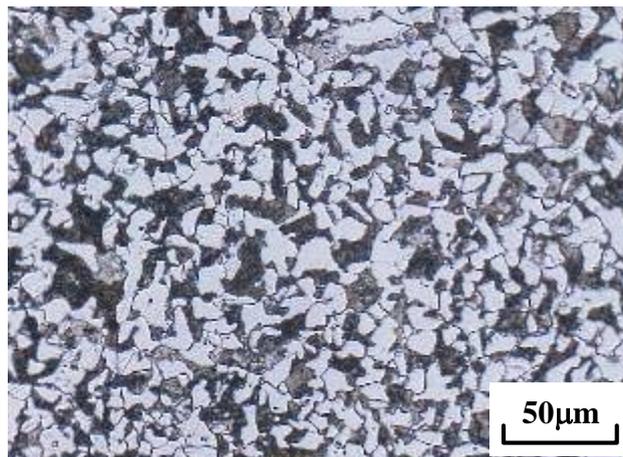


Fig.2-2 Microstructure of S35C

Table2-4 Gas frame spraying condition

| | | |
|----------------------------|-----------|---------------------|
| Operating gas | oxygen | : 172kPa , 35l/min. |
| | acetylene | : 103kPa , 35l/min. |
| Pre-heating time | | 10s |
| Spray time | | 30s |
| Spray distance | | 200mm |
| Rotating speed of specimen | | 300rpm |

溶射処理後のフュージングは真空炉(東京真空(株)製MINI-VAC-2型)を用いて行ったが、その際、加熱速度は約500 /時間、到達温度は使用したNi基自溶合金の融点が1040 であることを考慮して1010 とした。保持時間は、0.5、4および10時間の3通りに変化させその影響を調べた。なお、保持時間経過後は炉冷を行った。また、この到達温度の決定にあたっては、予備実験として、真空炉の中で990、1000、1010、1020 で各4時間フュージングを施した試験片の皮膜組織の様相を観察し、そのなかで皮膜が溶融して消失することなく、溶射皮膜内の空孔の量が最小となるような温度として1010 を選定した。Fig.2-3に熱処理条件を示す。以下、フュージング時間を0.5、4、10時間とした試験片をそれぞれ V-0.5h series, V-4h series、およびV-10h seriesと呼ぶ。また比較材として、基材(substrate)および溶射処理後フュージングを施さない試験片(以下As sprayed series)を別に準備した。なお、この基材には、フュージングの場合と熱履歴をそろえる目的で1010、4時間の焼鈍を施した。

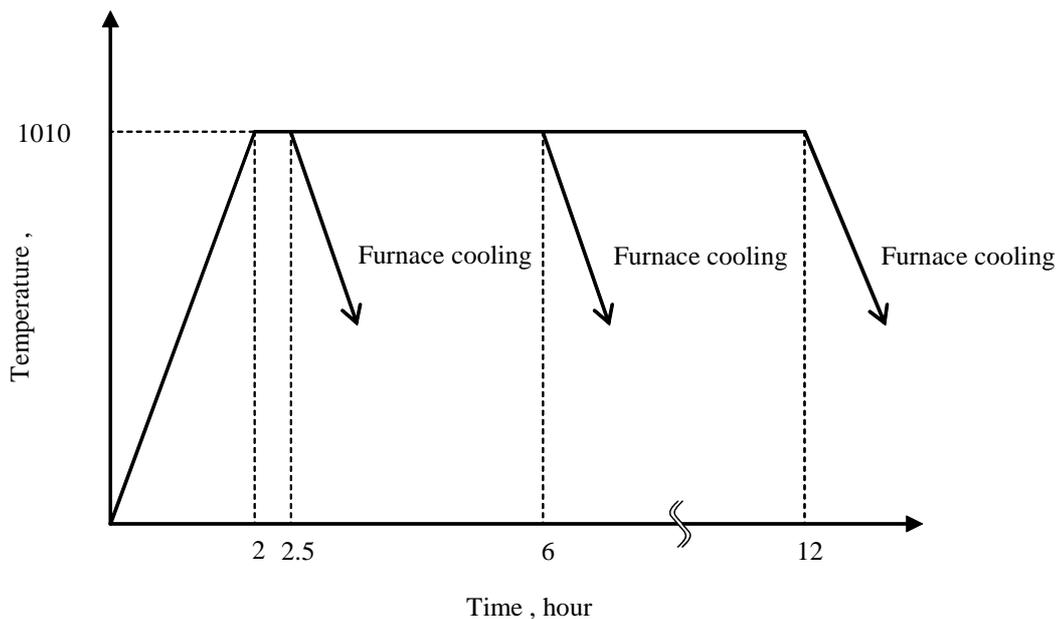


Fig.2-3 Fusing conditions

2.2.2 実験方法

疲労試験は、島津製作所製小野式回転曲げ疲れ試験機H-7型(3000rpm)を用いて、室温大気中で行った。試験片としては、前述のフュージングを施した供試材を、Fig.2-4に示すように皮膜厚さ1mmに機械加工した後、最小径部表面をエメリー紙(#400~#2000)およびアルミナ粉(1.0 μ m,0.3 μ m)を用いて鏡面状に研磨したものをを用いた。疲労試験後には、全ての試験片に対して走査型電子顕微鏡(SEM)((株)日立製作所製S-3100H)による破面観察を行い、疲労破壊起点部を特定するとともに破壊メカニズムを調べた。

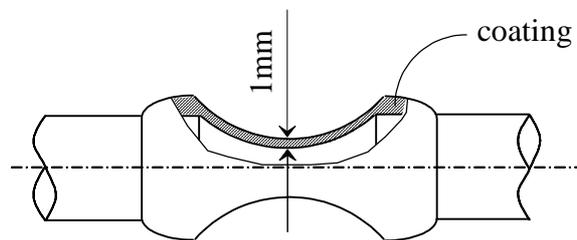


Fig.2-4 Schematic illustration of sprayed coating

2.3 実験結果および考察

2.3.1 皮膜の機械的特性に及ぼすフュージング時間の影響

溶射皮膜の機械的性質は、溶射が施された部材の疲労特性を支配する一要因となる。特に皮膜の弾性率は、部材内の応力分布状態にも影響を及ぼすパラメータである。また、皮膜の硬さは疲労き裂の発生挙動に影響を与えると考えられることから、本研究ではまず、溶射皮膜の弾性率および硬さを測定し、それらに及ぼすフュージング時間の影響を調べた。

弾性率の測定は、最小径部に皮膜部分のみを残したFig.2-5に示す形状に機械加工した中空試験片を用いて行った。なお、溶射皮膜の弾性率測定に先立って、S35C基材から別にJIS Z 2201規格に基づく中実試験片、およびFig.2-5と同一形状の中実試験片を作製し、両者に関する引張試験結果から、中実、中空両材の間で弾性率測定結果に差異が生じないことを確認した。また硬さ測定結果は、微小硬さ計((株)明石製作所製MVK-H2型)を用い、押し込み荷重19.6Nで各シリーズにつき30点測定した結果の平均値を表している。Table2-5に測定結果を示す。

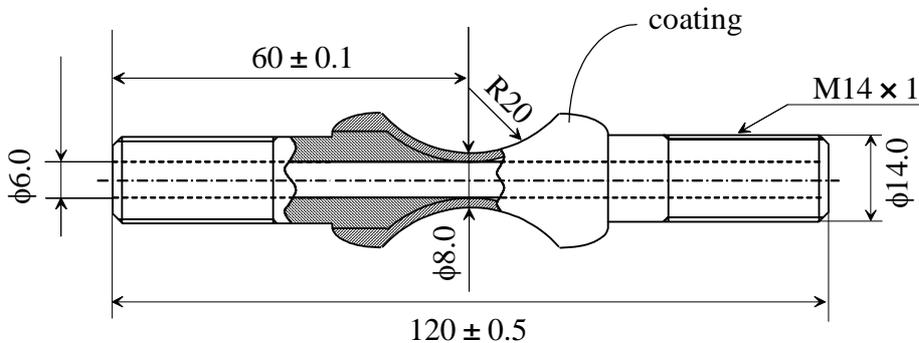


Fig.2-5 Tensile test specimen

Table2-5 Effect of fusing time on sprayed coating

| | Substrate | V-0.5h series | V-4h series | V-10h series |
|-----------------|-----------|---------------|-------------|--------------|
| Young's modulus | 206GPa | 267GPa | 266GPa | 272GPa |
| Avg.HV (19.6N) | — | 606 | 611 | 580 |

同表から、フュージングを施した溶射皮膜の縦弾性係数は270GPa程度であり、基材(S35C)の縦弾性係数(206GPa)に比べて約30%高いこと、また、フュージング時間の変化による差異はほとんど認められないことがわかる。このことは、負荷時における各試料内の応力分布状態はフュージング時間の長短には関係しないことを示すものである。また、押し込み荷重19.6Nで測定した皮膜硬さは、 $HV=600$ 程度であり、フュージング時間の長短に関わらず、ほぼ同程度の硬さ値を示していることがわかる。

2.3.2 疲労強度に及ぼすフュージング時間の影響

Fig.2-6に各供試材の疲労試験結果を示す。図の縦軸は、皮膜と基材の縦弾性係数の相異を考慮にいれてFEM解析により算出した皮膜表面に作用する曲げ応力を表している。なお、本研究では破断後の全ての試験片に対して破面観察を行い、破壊起点が試験片表面にあることを確認している。したがって、図の縦軸の値は、破壊起点部に作用する応力値を表していることになる。

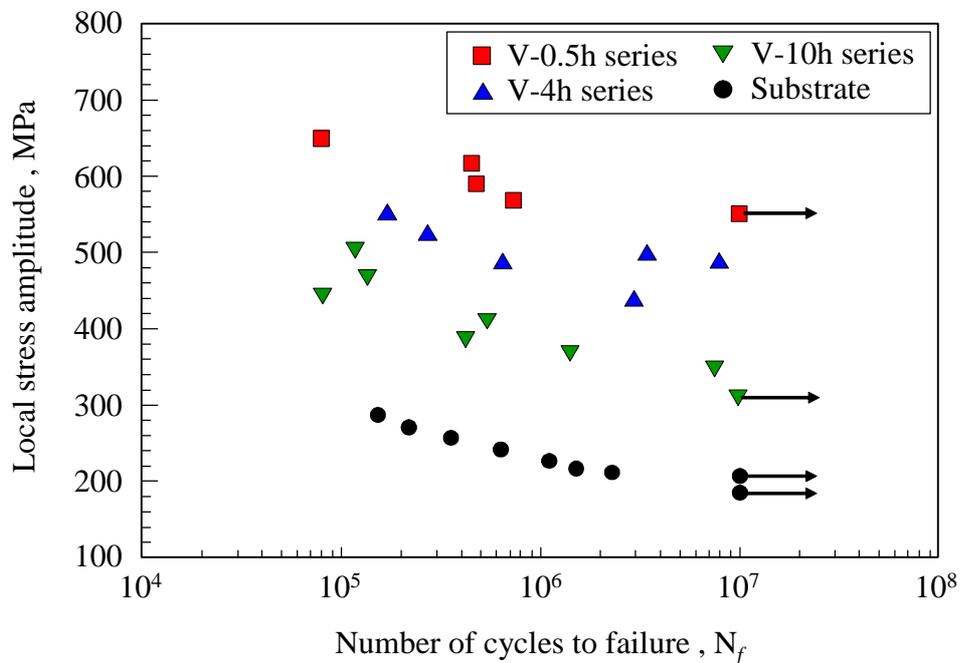


Fig.2-6 Result of fatigue tests

同図より、フュージングを施すことにより、溶射部材の疲労強度は大幅に上昇すること、また、従来の手作業のフュージングを施した場合に見られるような疲労寿命の激しいばらつき [78] も抑制されていることがわかる。さらに、フュージング時間の長短による疲労強度の変化に注目すると、フュージング時間の短い溶射部材ほど、高い疲労強度を示していることがわかる。この要因について以下に検討を加える。

まず、全ての試験片に対して、SEMにより破壊起点部を詳細に観察した。代表例として Fig.2-7にV-10h seriesの破壊起点部を示す。

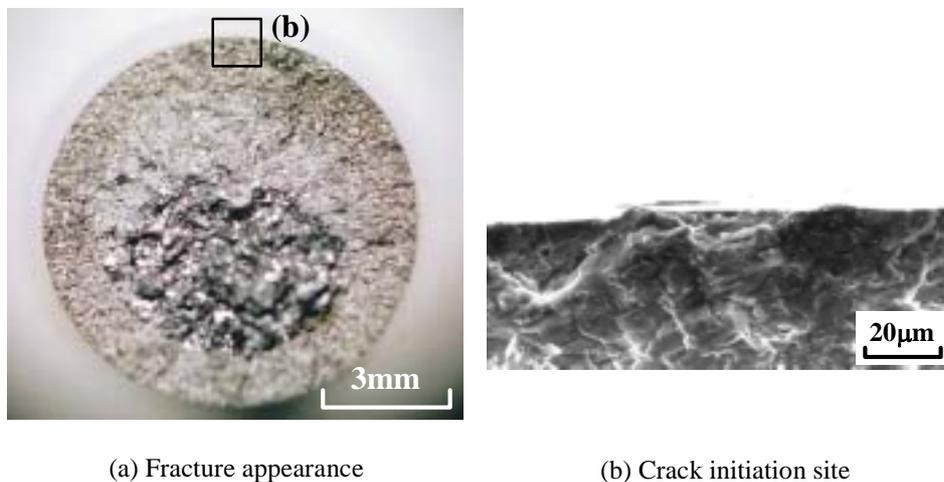


Fig.2-7 Fracture surface of V-10h series

($\sigma_a=340\text{MPa}$, $N_f=1.38 \times 10^6$ cycles)

溶射部材の破壊起点部の破面形状に関する従来の研究 [81] を参考にして、同図から、破壊起点部は溶射皮膜表面の溶射欠陥であることがわかる。したがって、各シリーズにおける皮膜表面近傍の溶射欠陥の寸法や量の違いが疲労強度の差を導いたものと考えられたため、まずこの点を検討するために、各シリーズについて皮膜組織の観察と空孔率の測定を行った。Fig.2-8にSEMによる皮膜組織観察結果を、またTable2-6に皮膜空孔率の測定結果を示す。なお、空孔率の測定は、走査型レーザー顕微鏡(レーザーテック(株))による皮膜部分の観察画像(倍率100倍)を画像処理し、二値化した画面上の空孔部分の面積率として算出した(20点平均)。

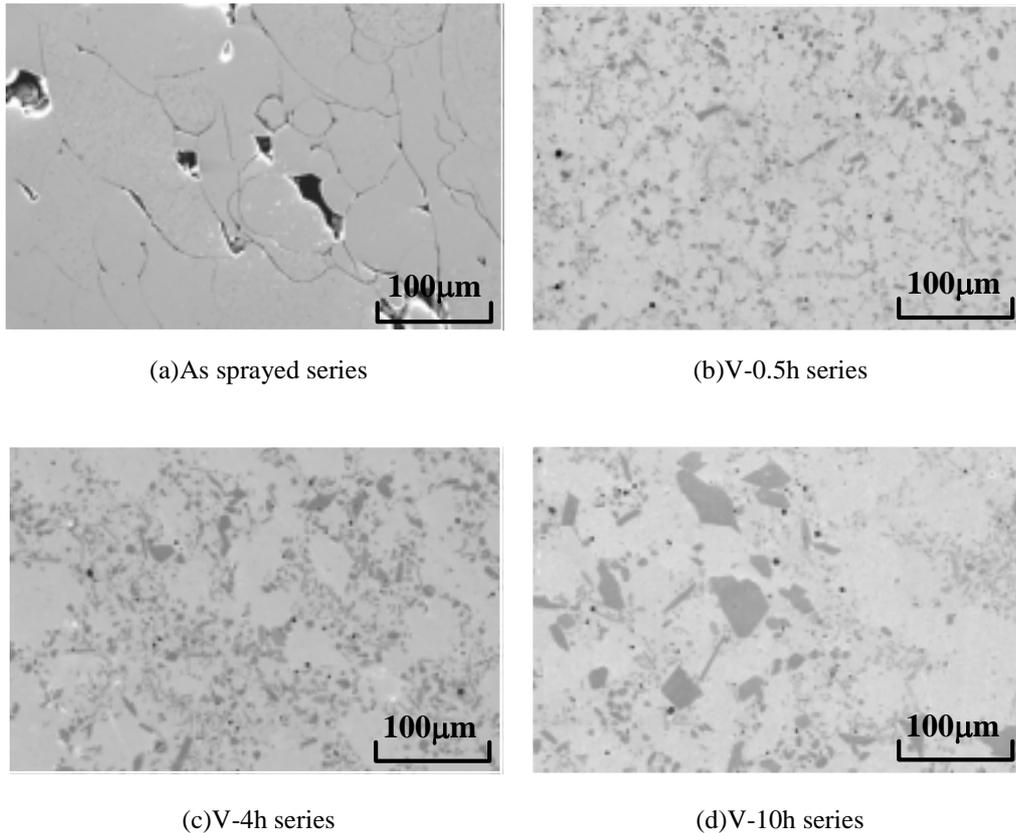


Fig.2-8 Microstructures of sprayed coatings

Table2-6 Effect of fusing time on porosity

| | As sprayed series | V-0.5h series | V-4h series | V-10h series |
|----------|-------------------|---------------|-------------|--------------|
| Porosity | 6.7% | 0.5% | 0.5% | 0.6% |

これよりフュージングを施さない場合(As sprayed series)には積層粒子界面が明確に確認できるのに対し、フュージングを施すことにより、それらは完全に消失していること、また空孔率に関しては、As sprayed seriesでは6.7%とかなりの量の空孔が組織中に残存しているのに対して、フュージングを施した場合にはいずれの処理時間においても0.5%程度と極めて低い値を示しており、処理時間の影響もほとんど認められないことがわかる。したがって、Fig.2-6に認められる疲労強度の差は、皮膜に存在する溶射欠陥の量や寸法の相違が原因ではないものと考えられる。そこで次に、皮膜の微視組織形態と組織の均質性の尺度としての皮膜のミクロ硬さ分布に注目して、皮膜特性を調べた。

まず，エネルギー分散型X線分光法(EDX)((株)堀場製作所製)を用いて各シリーズの皮膜横断面の元素分析を行った結果をFig.2-9に示す．同図の左縦列はSEM画像を，中央および右縦列は，それぞれCrおよびNiの分布状態を解析したものであり，それぞれの元素が検出された部分が白色の像となって示されている．

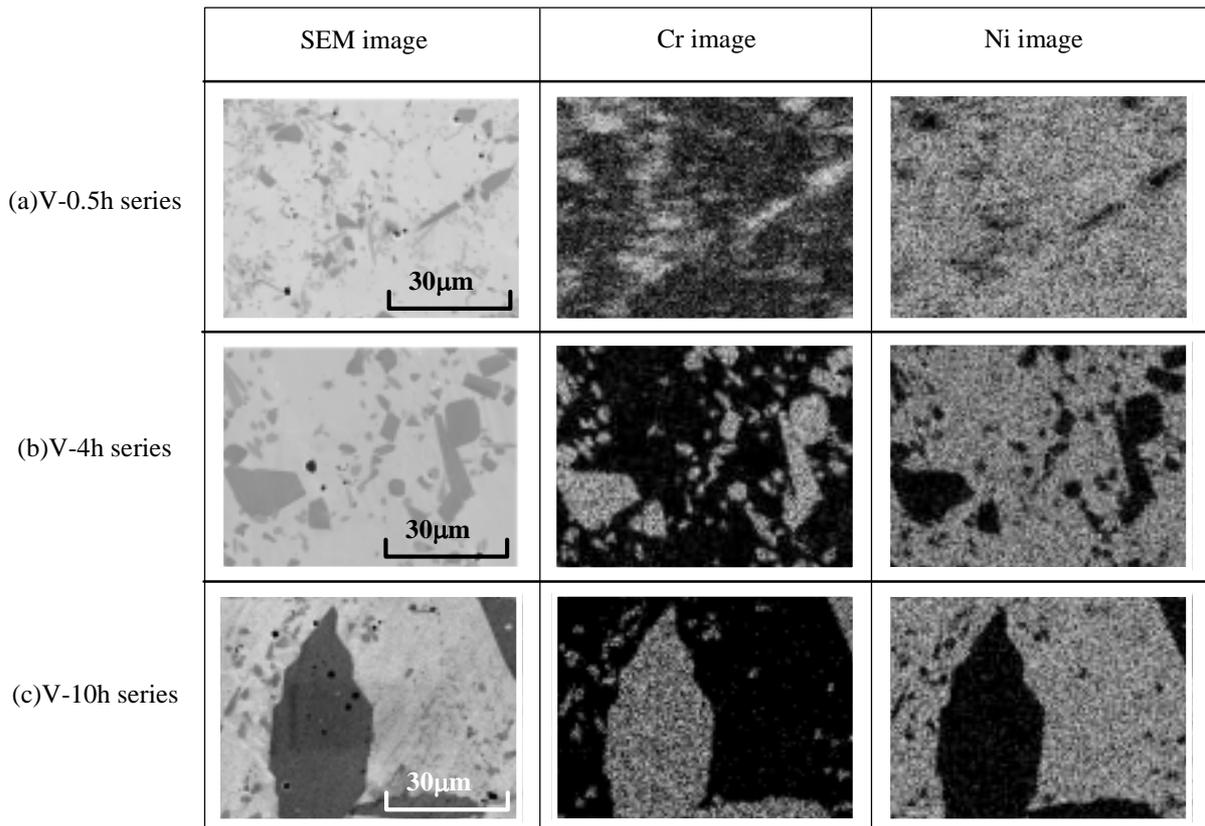


Fig.2-9 EDX analyses of microstructure of sprayed coating

同図より，フュージング時間が長い場合にはCr原子が大きく偏析する傾向が認められる．一般に，Ni基自溶合金を溶融状態から凝固させた場合，CrB， Cr_7C_3 等のCr化合物が析出することが知られている[85](付録A参照)．したがって，Fig.2-9に示したCr原子の偏析部位には，上述の化合物が形成されているものと考えられる．

このような偏析が生じると，皮膜の巨視的な硬さがほぼ同程度の場合においても(Table2-5)，皮膜の局所的な硬さが変化し，それが疲労き裂の発生に影響を及ぼすことが推察される．そこで次に，具体的にCr化合物の偏析にともなう皮膜の微視的硬さの変化を検討するために，より軽荷重によるビッカース硬さ測定を行った．その結果をFig.2-10に

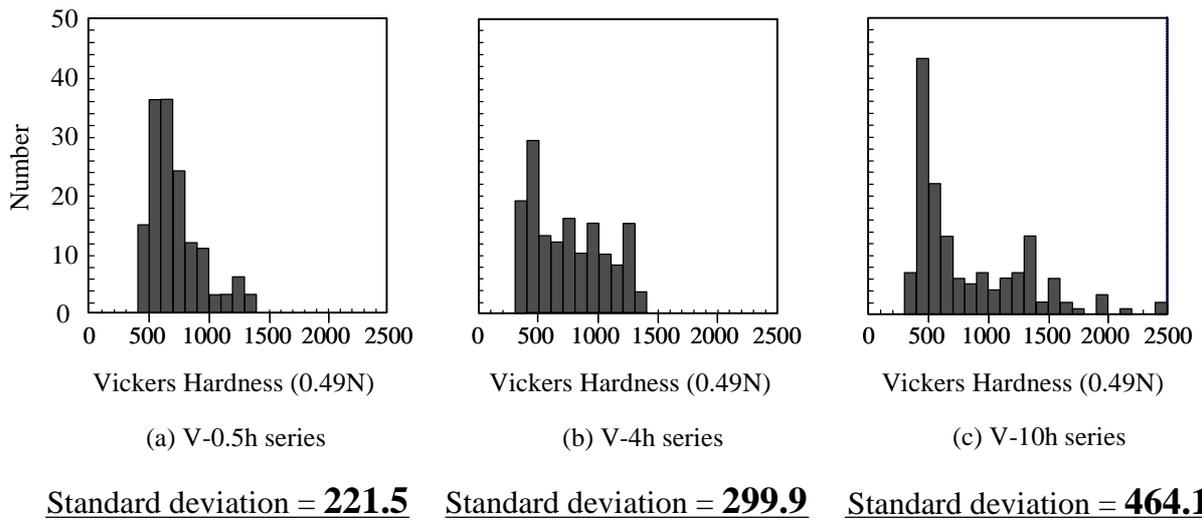


Fig.2-10 Vickers hardness distribution

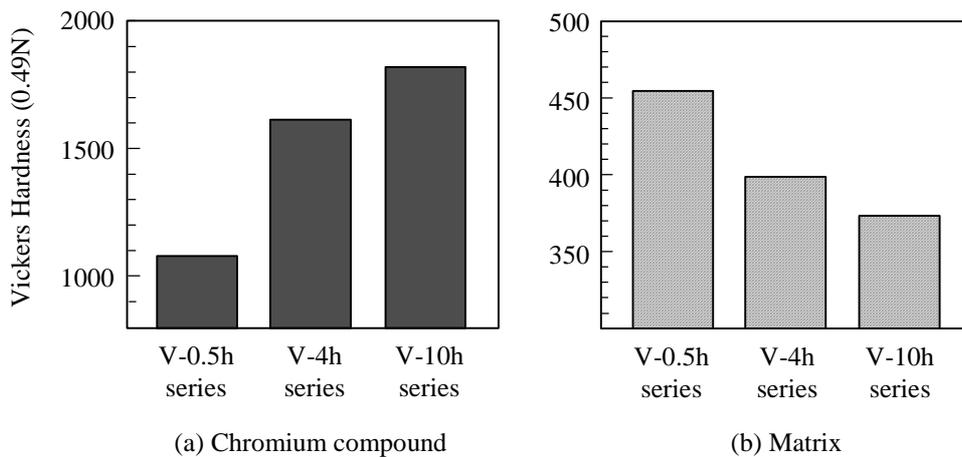


Fig.2-11 Vickers hardness distribution

示す。図中の棒グラフは、押し込み荷重0.49Nで無作為に150点測定した結果を示している。なお、各グラフ下部にそれぞれの標準偏差を記した。また、Fig.2-11はそれぞれCrの偏析が認められる部位と、それ以外の部位に注目して測定した組織別硬さの平均値(30点平均)を示している。

Fig.2-10, Fig.2-11より、フュージング時間の増加に伴い硬さのばらつきが増大し、特に組織別の硬さに注目した場合、フュージングが長時間になるほど、硬質部はより硬く、一方軟質部はより軟らかくなる傾向が認められる。これは、フュージング時間の増加に伴い、皮膜内でCr化合物の偏析が促進され、それにともないCr化合物の析出していない部位

の硬さが低下したことに起因するものと考えられる。なお、フュージング時間の増加に伴いCr化合物の偏析している箇所の硬さが増加する (Fig.2-11(a)) 要因は、ビッカース圧痕周辺に硬度の高いCr化合物が偏析したことにより、圧痕の変形抵抗が増加したことに起因するものであり、フュージング時間の増加にともない、Cr化合物自体の硬さが増加していくものではないと考えられる。

一般に金属材料の疲労破壊は、組織中の軟質部にすべり変形が優先的に発生し、そこを起点として引き起こされる [86] ことが知られている。本研究で用いた溶射部材の場合も、フュージング時間の増加に伴いCr化合物の偏析が促進され、その結果、それとは別の部位に組織的な軟質領域が形成され、そこを起点に疲労き裂が発生することが、疲労強度低下の要因と考えられる。

2.3.3 短時間フュージングを施した自溶合金溶射部材の疲労特性

皮膜中のCr化合物の偏析を抑制することができれば、溶射部材の疲労特性はより向上するものと考えられる。Cr化合物の偏析を抑制するためには、フュージングに要する時間を短くすることが一つの有効な手段と考えられる。そこで本研究では、さらに高周波誘導加熱装置 (NETUREN(株)製MVK-20型) を用いて、短時間フュージングを試み、その効果を調べた。

処理温度については、真空炉の場合と同様に到達温度は1010 ℃とし、加熱速度は約5 ℃/秒とした。また、フュージングの際の保持時間については、予備実験として保持時間を50, 100, 200, 300秒でそれぞれ処理した試験片の皮膜組織観察を行い、SEM観察による視認の範囲で積層粒子界面が完全に消失する最短のフュージング時間として200秒を選定した。Fig.2-12にフュージングの熱履歴を示し、以下この試験片をI-200s seriesと称する。

Fig.2-13にI-200s seriesの皮膜組織をSEMにより観察した結果を、また、硬さ測定結果をFig.2-14に示す。

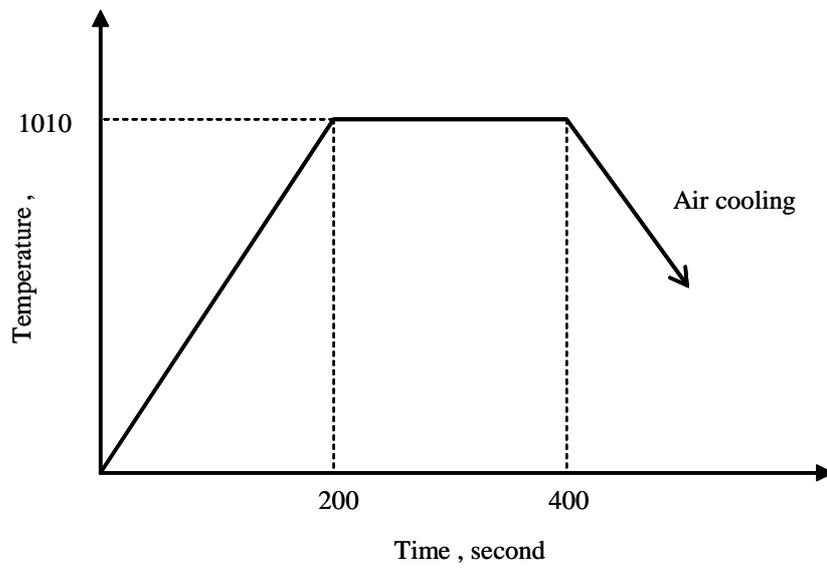


Fig.2-12 Fusing condition

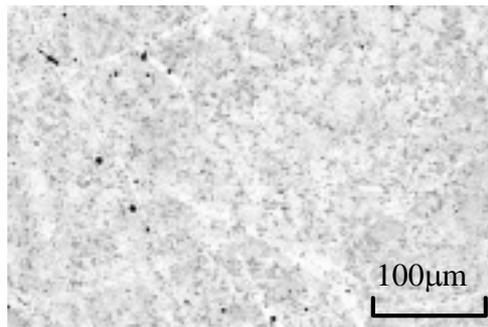
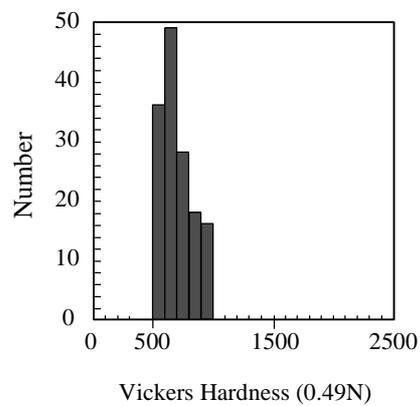


Fig.2-13 Microstructure of sprayed coating



Standard deviation = 130.9

Fig.2-14 Vickers hardness distribution

これらの図より，真空炉を用いてフュージングを施した場合と同様，積層粒子界面が完全に消失していること，また，皮膜硬さについては，そのばらつきが著しく抑制されており，均質性の高い良質な皮膜が形成されていることがわかる．また，皮膜の空孔率および縦弾性係数を測定したところ，それぞれ0.4%，および258GPaであり，以上の結果から，高周波誘導加熱を用いたフュージングは，短時間の加熱ではあるが，真空炉で処理した溶射皮膜と同程度の機械的性質を有し，疲労強度低下の要因と考えられる溶射皮膜内のCrの偏析も抑制しうるといえる．かかる良質な溶射皮膜を有するI-200s seriesについて疲労試験を行った結果を印のプロットとしてFig.2-15に示す．同図には，比較のためにFig.2-6に示した疲労試験結果も同時にプロットされている．(縦軸の応力振幅は，皮膜と基材の縦弾性係数の相異を考慮に入れて計算した皮膜表面における曲げ応力値である)

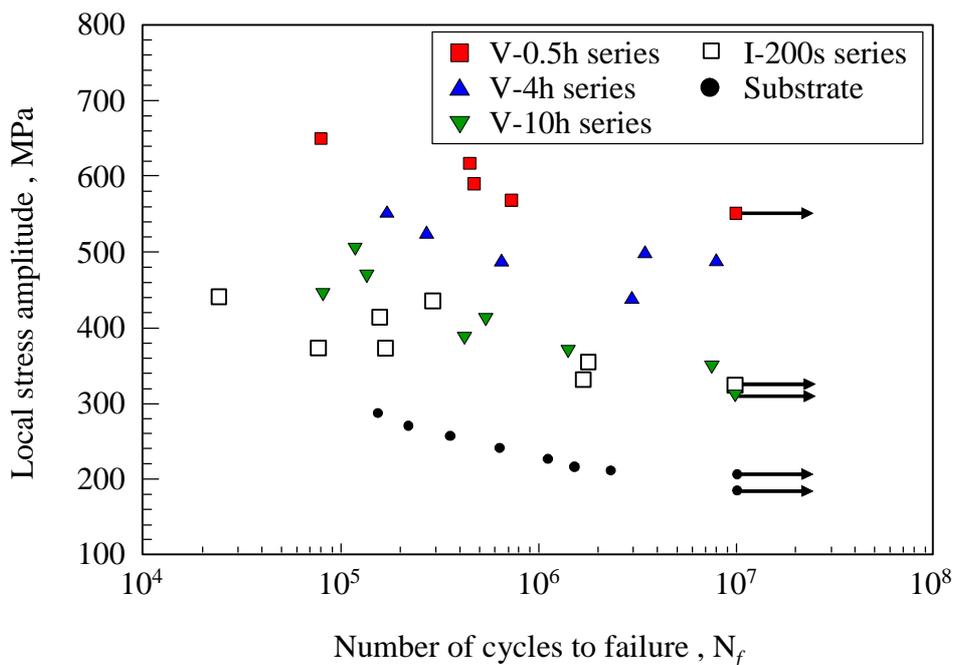


Fig.2-15 Results of fatigue tests

同図より、I-200s seriesの疲労強度は、その皮膜組織性状から期待されるほどには向上していないことがわかる。そこでこの要因を調べるために、まずI-200s seriesの疲労破壊起点を調べたところ、先の真空炉処理材とは異なって表面の皮膜からは疲労破壊は起こらず、Fig.2-16に示すように基材 - 皮膜界面が疲労破壊の起点となっていることが明らかとなった。疲労試験結果を示すFig.2-15の縦軸の応力値は、溶射皮膜表面における曲げ応力値であると述べたが、実際の破壊起点は試験片内の別の部位(基材 - 皮膜界面)であること、また縦軸の応力値のもとでは、印が示す横軸の繰返し数では、表面は未だ疲労破壊が生じていないことから、図中の印は、□→ と矢印()を付して表すべきである。I-200s seriesについて、実際の疲労破壊起点である皮膜 - 基材界面位置での曲げ応力値を求めて、それと疲労寿命との関係として、I-200s seriesの疲労試験結果をプロットし直すとFig.2-17のようになる。

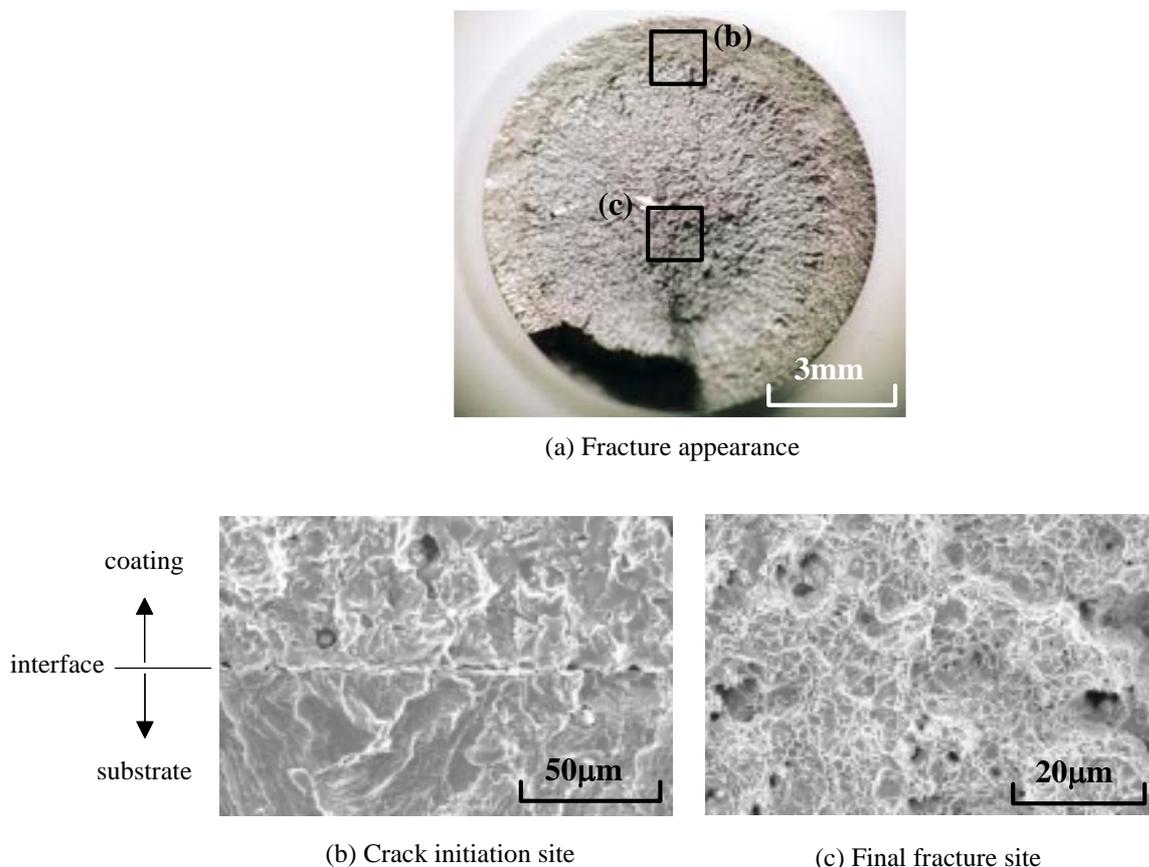


Fig.2-16 Fracture surface of I-200s series
 $(\sigma_a=366\text{MPa}, N_f=1.78 \times 10^6 \text{cycles})$

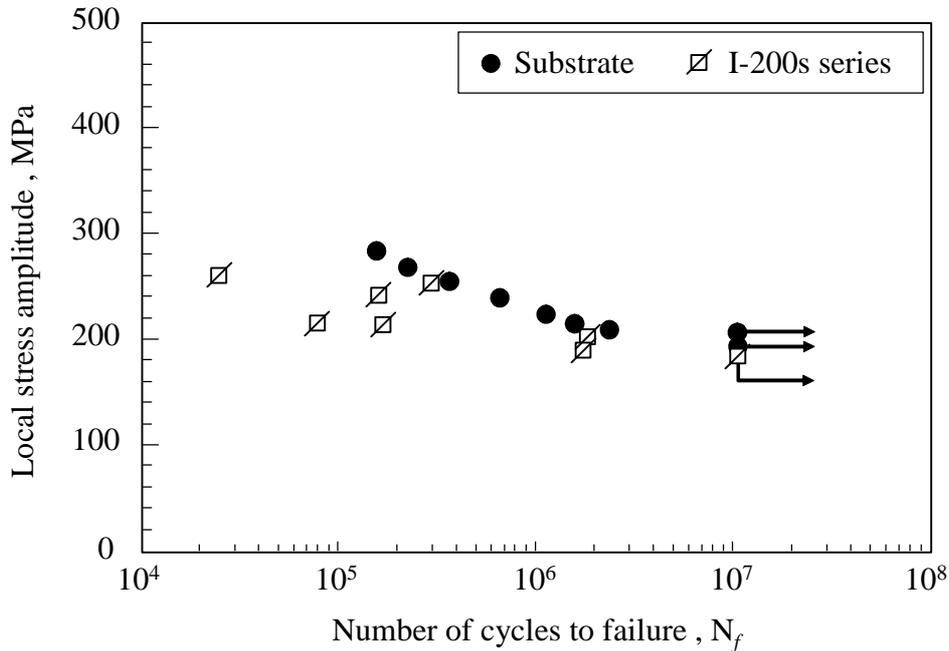
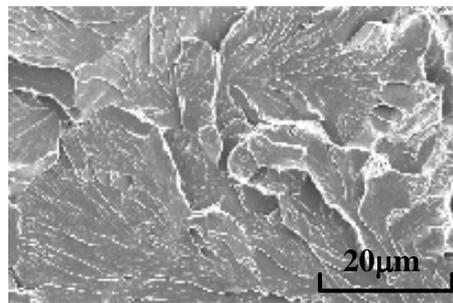


Fig.2-17 Results of fatigue tests

Fig.2-18 Fracture surface of V-10h series
($\sigma_a=340\text{MPa}, N_f=1.38 \times 10^6$ cycles)

同図には、基材の疲労試験結果()も同時に示されており、破壊起点位置での応力値で表したI-200s seriesの疲労強度は、基材の疲労強度に近いレベルにあることがわかる。このことは、I-200s seriesの疲労強度に、良質な溶射皮膜の特性が反映されずに、基材の強度に支配されて、I-200s seriesの疲労強度が決まることを意味している。さらに、I-200s seriesの破面を前述の真空炉処理材の破面と比較すると、次のような明確な相違が認められる。真空炉処理材の破面には、その最終破断部(基材)に、Fig.2-18に示すようなリバーパターンが形成されているのに対して、I-200s seriesの最終破断面には、Fig.2-16(c)に示す

ようなディンプルが認められる。このことは、前者の場合には、基材が溶射皮膜により強い拘束を受け、塑性変形が生じ難い状態で破壊したことを示すものであり、皮膜と基材が強固に密着した状態で疲労破壊が生じたことを示唆している。これに対して、I-200s seriesでは、疲労負荷過程において基材 - 皮膜間にはく離が生じており (Fig.2-16(b))、その後、疲労き裂は基材部表面から発生し、ストライエーションを形成しながら基材部を進展し、最終破断に至るもの[81]と考えられる。

以上の結果から、高周波誘導加熱により短時間でフュージングを施した場合には、溶射皮膜としての性質は極めて良好なものとなるが、溶射部材としては基材 - 皮膜間ではく離が生じるため、期待される高疲労特性を示さないと考えられる。良好な皮膜の特性を疲労強度の改善に有効に反映するためには、はく離の抑制が重要なポイントとなると考えられる。溶射皮膜 - 基材界面のはく離に影響を及ぼす要因としては、i) 基材表面粗さ、ii) 界面に形成される拡散層の厚さと特性、iii) 真空炉と高周波誘導加熱装置の加熱メカニズムの差異に関わる因子、等が考えられる。

2.4 結 言

自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼすフュージング時間の影響を明らかにする目的で、種々の処理時間でフュージングを施したNi基自溶合金溶射試験片を準備し、これらについて回転曲げ疲労試験を行った。また、皮膜性状と破壊メカニズムを詳細に観察することにより、両者の関連について検討・考察を加えた。以下に得られた結論を示す。

- (1) 真空炉を用いて時間と温度をコントロールした状態でフュージングを施すことにより、保持時間の長短に関わらず、積層粒子界面が完全に消失し、空孔の少ない良好な溶射皮膜を形成することが可能となる。
- (2) 真空炉を用いてフュージングを施した場合には、処理時間が短いほど疲労強度は高くなる。これは、フュージング時間が長くなると、溶射皮膜内においてCr化合物の偏析が促進され、その結果、偏析部位以外の部分の硬さが低下し、皮膜中にいわゆる組織的弱部が形成されることが原因と考えられる。
- (3) 高周波誘導加熱装置を利用して、極めて短時間でフュージングを施すことにより、Cr化合物の偏析が抑制され、均質な溶射皮膜を形成することが可能になる。しかしながら、短時間処理の場合には、基材 - 皮膜界面の密着力が非常に低いため、繰返し負荷を与えた場合には溶射皮膜が容易にはく離し、その結果、基材の疲労強度レベルに溶射部材の疲労強度が支配されるため、良質な溶射皮膜から期待されるほどには疲労強度は改善されない。

第3章 自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼす 基材表面粗さの影響

3.1 緒言

前章では、Ni基自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼすフュージング時間の影響について研究を行い、その結果、長時間のフュージングは逆に皮膜組織の不均質化をもたらす疲労強度低下の要因となること、そのため自溶合金溶射部材の疲労強度向上のためには短時間フュージングが望ましいが、その際、フュージング時間が短すぎると、基材 - 皮膜間の密着力が不十分のため、疲労負荷過程において皮膜がはく離を生じて、疲労強度はほとんど向上しないことを明らかとした。

前章は溶射処理後のフュージングに関するものであるが、自溶合金溶射部材の疲労特性に影響を及ぼすと考えられる今ひとつの重要な要因にブラスト処理条件がある。ブラスト処理によって形成される基材の表面凹凸は、皮膜 - 基材界面の密着力に影響を及ぼすことが知られているが、それらに関する研究のほとんどがせん断型はく離等を利用した静的負荷下での界面密着強度試験 [13] ~ [32] にとどまっており、繰返し応力下での疲労特性に及ぼす基材表面凹凸の影響についての研究例はない。また、前章より、疲労負荷過程において皮膜 - 基材界面ではく離が生じた溶射部材の疲労強度は、基材の疲労強度に支配されることがわかっており、ブラスト処理により形成された基材表面の凹凸は溶射材の疲労強度に大きく影響を及ぼすものと考えられる。このような観点から、本章ではブラスト処理条件を変化させた異なる表面粗さを有する基材に対し、同一条件で溶射処理およびフュージングを施し、これらに対し疲労試験を行うことにより、自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼす基材表面粗さの影響について検討・考察を加えた。

3.2 供試材および実験方法

3.2.1 供試材の準備

基材として前章同様機械構造用鋼S35Cを用いた。まず同材を前章同様砂時計型試験片に機械加工した後、R部表面をエメリー紙 (#400 ~ #2000), およびアルミナ粉末 (0.3 μ m) により鏡面状に研磨した。その後、Fig.3-1に示すような粒径の異なる2種類のスチールショットによりTable3-1に示す条件でブラスト処理を施した。さらに、ブラスト処理を施さない鏡面状態の試験片を別に用意して、計3種類の異なる表面粗さを有する試験片を準備した。これらに対し、Ni基自溶合金をガスフレーム法により溶射した。用いたNi基自溶合金粉末の化学成分および溶射条件は前章と同じである。

溶射処理後、全ての試験片に対し、Fig.3-2に示すような保持時間の異なる2種類のフュージングを施し、皮膜 - 基材界面に形成される拡散層厚さを変化させた状態で以下に述べる実験を行った。なお、保持時間を200秒とした短時間フュージングには高周波誘導加熱装置 (加熱速度5 /秒) を、また保持時間0.5時間の長時間フュージングには真空炉 (500 /時間) を用い、その際保持温度は、前章同様Ni基自溶合金の融点が1040 であることを考慮して1010 とした。以下、基材表面の粗い順にA series, B series, C seriesと称し、それぞれにおいてさらに、溶射処理ならびにフュージングを施した試験片をA+spray series, B+spray series, C+spray seriesと称することにする。また、高周波誘導加熱装置を用いた短時間フュージングの場合を (I), 真空炉による長時間フュージングの場合を (V) と末尾に記して、フュージングの長短を区別することとする。また比較材として、シリーズごとに、溶射処理を施さない基材のみの試験片も別に準備した。なお、この基材のみの試験片には、フュージングの場合と熱履歴をそろえる目的で1010 , 4時間の焼鈍を施しており、これによりブラスト処理による基材表面の加工硬化および残留応力の影響はほぼ取り除かれると考えている。

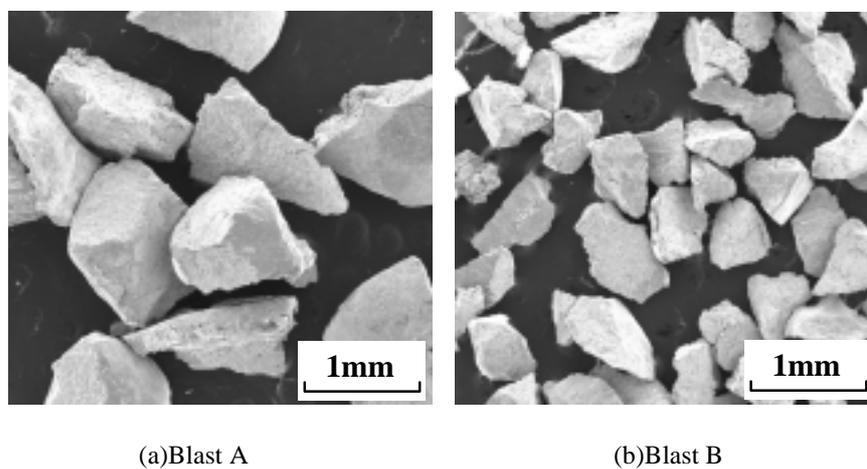
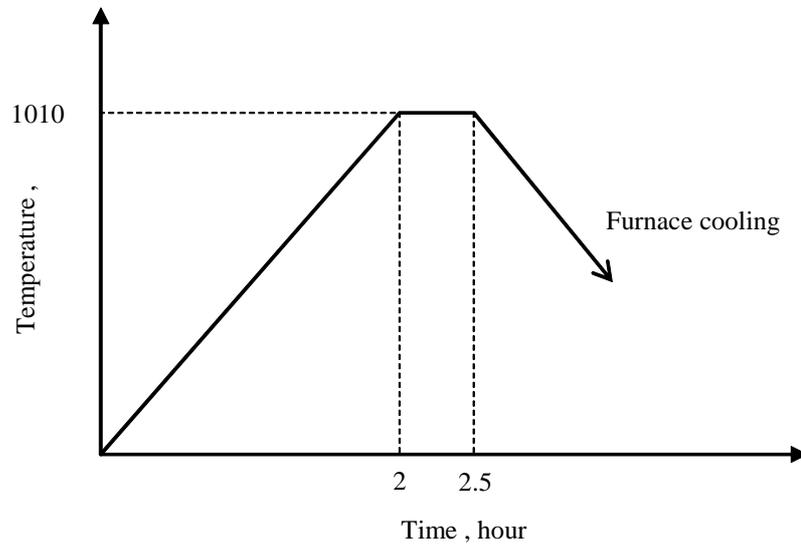


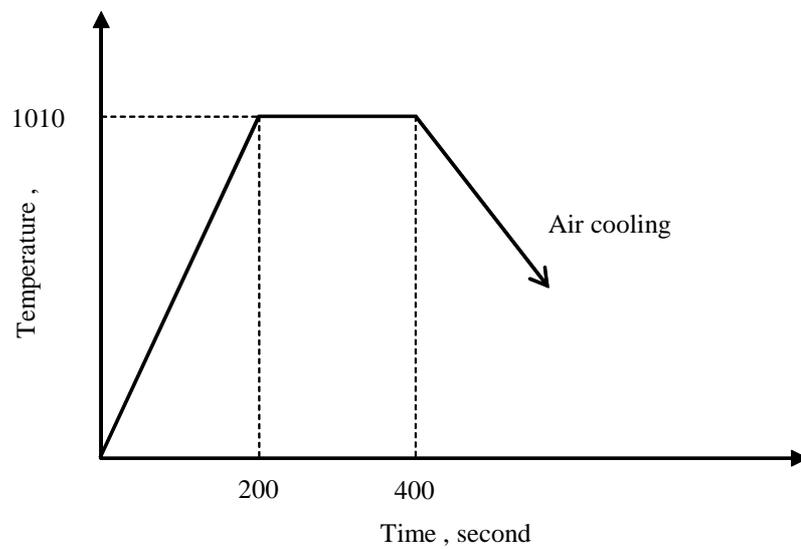
Fig.3-1 Steel shot for blasting

Table3-1 Blasting process condition

| | |
|---|------------------------------------|
| Material | Steel grid |
| Distance (between specimen and nozzle) | 100mm |
| Shot time | 60s |
| Shot pressure | 0.6MPa |
| Particle size | A : 0.7 ~ 1.0mm B : 0.3 ~ 0.5mm |



(a) Fusing condition with vacuum furnace



(b) Fusing condition with induction heating system

Fig.3-2 Fusing condition

3.2.2 実験方法

疲労試験は、小野式回転曲げ疲れ試験機 (3000rpm) を用いて、室温大気中で行った。試験片としては、フュージングを施した供試材を、前章同様皮膜厚さ1mmに機械加工後、前述の基材と同一条件の研磨法により鏡面状に仕上げたものを用いた。疲労試験後、破断した全ての試験片に対して走査型電子顕微鏡 (SEM) による破面観察を行い、疲労破壊起点部を特定するとともに破壊メカニズムを調べた。

溶射皮膜中の空孔率は、走査型レーザー顕微鏡による皮膜部分の観察画像 (倍率100倍) を画像処理により二値化した画面上の空孔部分の面積率として算出した。また、拡散層厚さの測定には、エネルギー分散型X線分光法 (EDX) を用い、Fig.3-3に示すように、検出元素としてFe(基材からの拡散元素) およびNi(皮膜からの拡散元素) を選び、皮膜 - 基材間を半径方向に直線上で分析した両元素のX線強度分布の立ち上がり部の幅を測定して拡散層厚さとした。

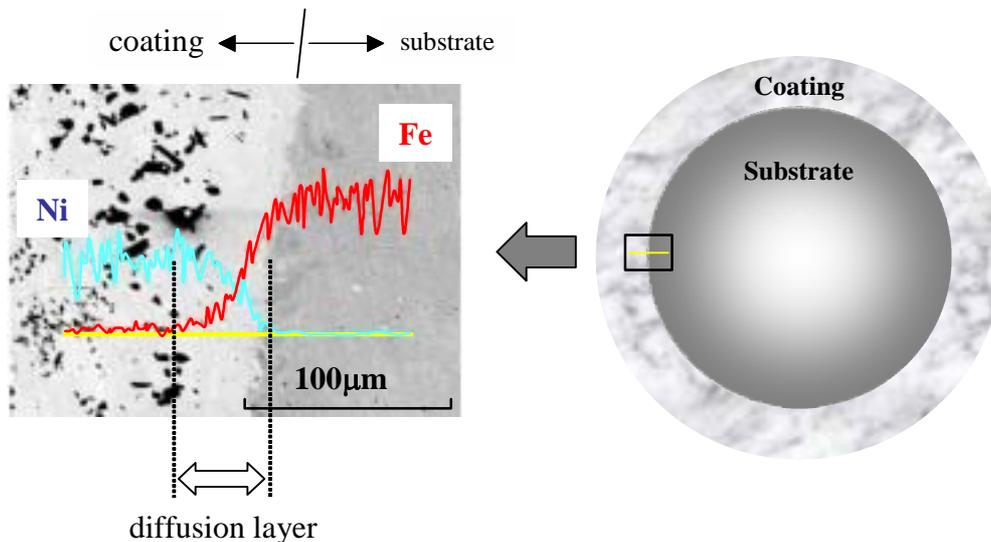


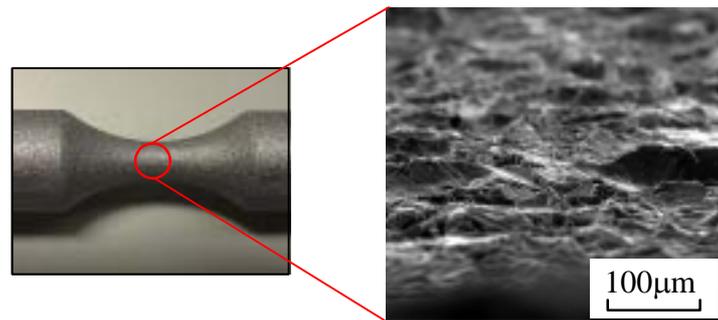
Fig.3-3 Definition of diffusion layer thickness

3.3 実験結果および考察

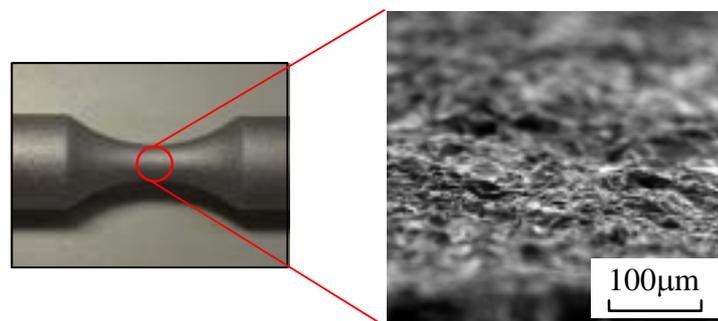
3.3.1 基材表面粗さ

ブラスト処理を施したA series, およびB seriesの基材表面観察結果をFig.3-4に示す。また本研究では, ブラスト処理により基材表面に形成される表面粗さの指標に平均粗さRa, および最大粗さRzを用いた。触針式表面粗さ計により, 各シリーズの基材表面粗さを測定した結果をFig.3-5に示す。なお, 平均粗さRa, 最大粗さRzともに各シリーズに対して30点測定した場合の平均値を示している。

同図より, RaおよびRzともに, A series > B series > C seriesの順に大きな値を示しており, 本研究の目的である異なる表面粗さを有する基材が準備されていることが確認された。



(a) A series



(b) B series

Fig.3-4 Observations of substrate surface

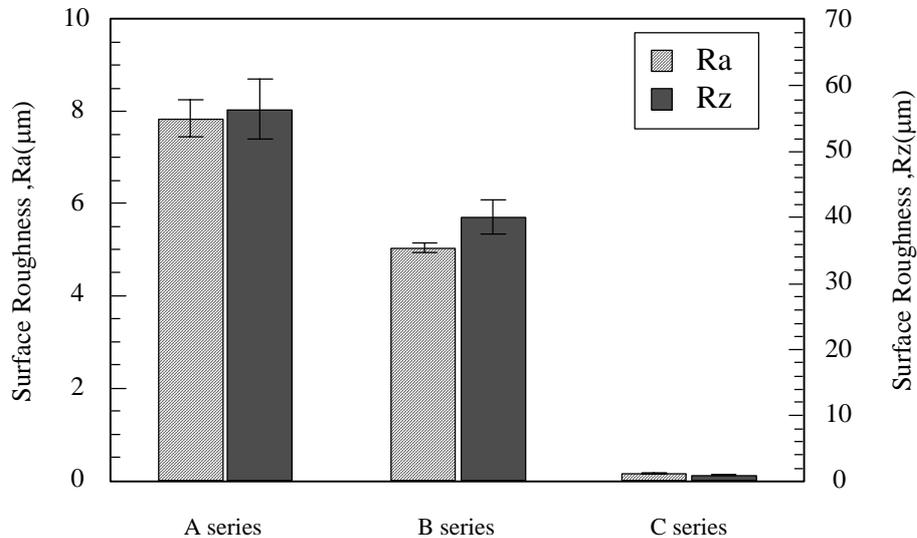


Fig.3-5 Surface roughness after blasting

3.3.2 皮膜の機械的特性, 空孔率, 拡散層厚さ

皮膜の弾性率は、部材内の応力分布状態にも影響を及ぼすパラメータであり、また、皮膜の硬さ、および皮膜中の溶射欠陥の寸法や量は溶射部材の疲労強度を直接支配する要因と考えられる。さらに、フュージングにより皮膜 - 基材界面に形成される拡散層厚さは、界面密着力に大きく影響することから、前章で示した通り、自溶合金溶射部材の疲労特性を支配する重要なパラメータである。そこでまず、溶射皮膜の弾性率、硬さ、空孔率および拡散層厚さを測定した。

弾性率の測定は、前章同様中空試験片を用いて行った。なお、引張試験片の作製にあたり、基材にプラスト処理を施したものは中空試験片への加工が困難であったため、引張試験は基材表面を鏡面状に研磨したC+spray seriesについてのみ行った。Fig.3-6に各シリーズの皮膜の様相を、またTable3-2に各シリーズの硬さ、空孔率、縦弾性係数、拡散層厚さの測定結果(それぞれ30点平均)を示す。

同表から、皮膜硬さ、空孔率、縦弾性係数に関しては、フュージング時間の長短によらずほぼ同程度の値を有していることがわかる。また、拡散層厚さについては、前報 [83] と同様、フュージング時間の長い場合に、より厚い拡散層が形成されることが確認された。

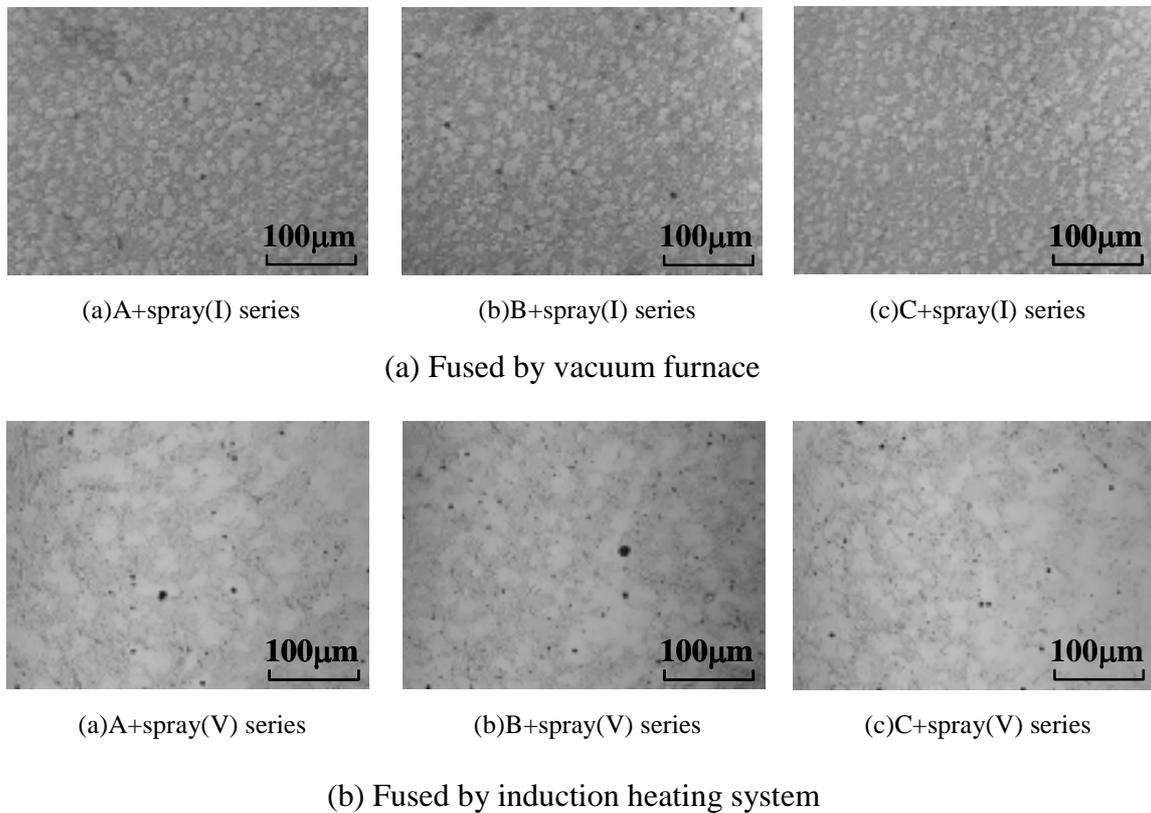


Fig.3-6 Microstructure of sprayed coating

Table3-2 Effect of fusing on sprayed coating

| | I series | | | V series | | |
|--------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | A+spray(I) series | B+spray(I) series | C+spray(I) series | A+spray(I) series | B+spray(I) series | C+spray(I) series |
| Porosity (%) | 0.15 | 0.13 | 0.12 | 0.70 | 0.69 | 0.63 |
| Vickers Hardness (HV) | 720 | 736 | 777 | 676 | 696 | 684 |
| Diffusion layer thickness (μm) | 9 | 9 | 8 | 24 | 23 | 22 |
| Young's Modulus (GPa) | — | — | 256 | — | — | 267 |

3.3.3 自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼす基材表面粗さの影響

(短時間フュージング)

まず短時間フュージングを施した溶射材についての疲労試験結果をFig.3-7に示す．図の縦軸は，皮膜と基材の弾性率の相違を考慮に入れずに，試験片全体を均質材とみなして皮膜部を含んだ試験片直径から計算した表面の公称曲げ応力を表している．

同図において，まず，基材のみの疲労試験結果(白抜きプロット)に注目すると，表面粗さが粗いほど疲労強度が低下していることがわかる．次に，溶射材の疲労試験結果(ソリッドマーク)から，全てのシリーズにおいて，基材に比べて大幅に疲労強度が向上していることが確認できる．

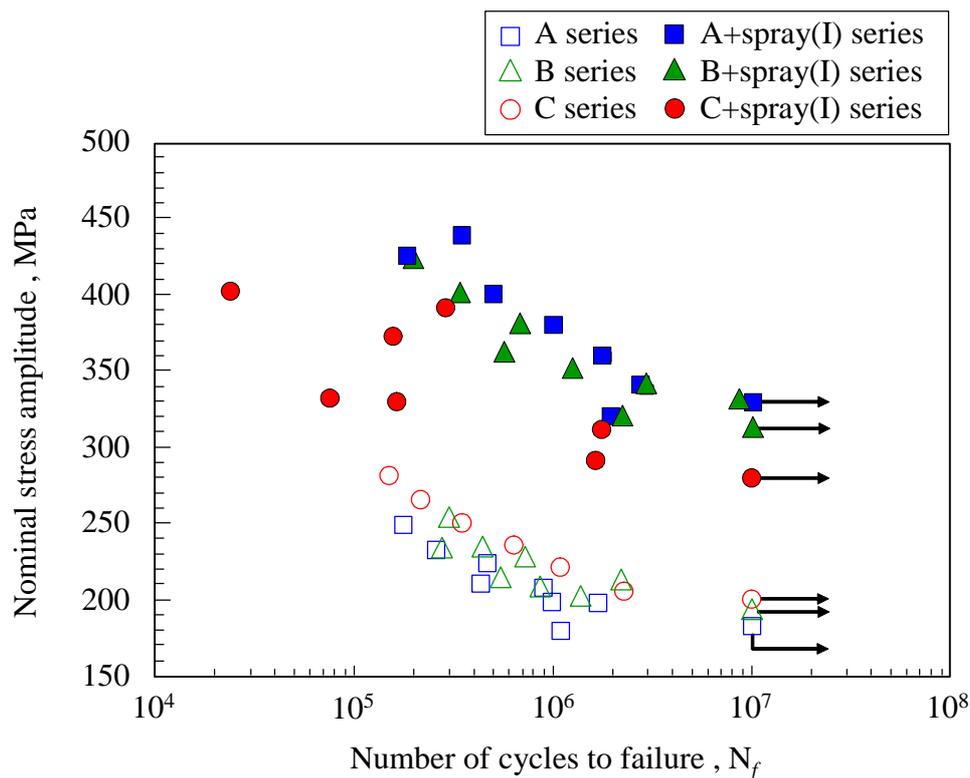


Fig.3-7 Results of fatigue tests

次に、破断した各試験片に対して破壊起点部に注目して破面観察を行った。Fig.3-8に観察結果を示す。

同図から、基材部破面は全体が延性破壊の様相を呈していることがわかる。溶射部材の疲労破面形状に関するこれまでの研究 [81] および前章を参考にすると、溶射皮膜により被覆された基材がこのような延性破壊を呈するのは、疲労負荷過程において皮膜 - 基材間ではく離が生じ、それに伴い露出した基材表面が疲労破壊起点部となり最終破断に至るといった疲労破壊プロセスが存在していたことを示している。後に示す界面近傍の詳細な観察結果 (Fig.3-9) においても、皮膜 - 基材間のはく離が確認されている。このような破壊形態を本論文では界面はく離型と称することにする。

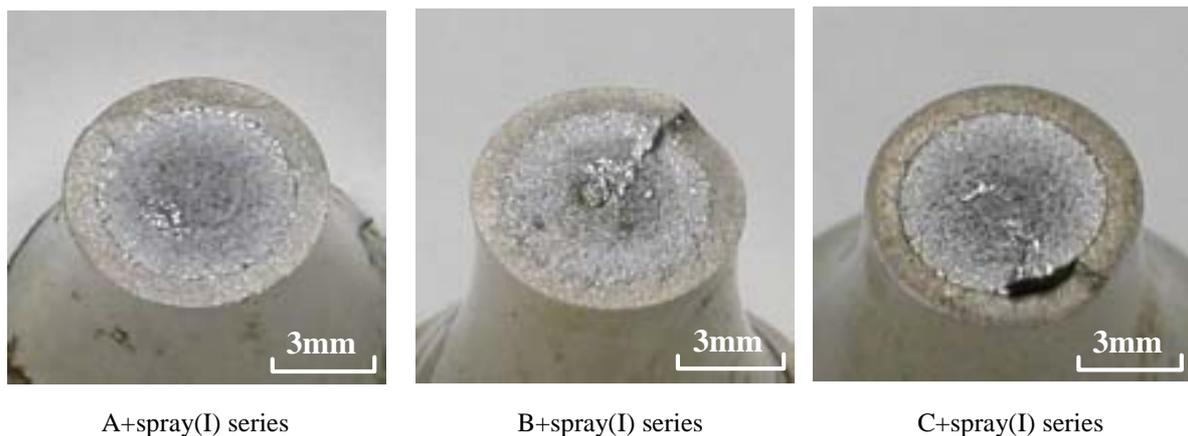


Fig.3-8 Result of macroscopic observation

破面観察より、破壊起点部が基材表面であると考えられるので、次に実際の疲労破壊起点である皮膜 - 基材界面位置での曲げ応力値を求めて、それと疲労寿命との関係として先の疲労試験結果をプロットし直すとFig.3-9のようになる。破壊起点部の曲げ応力値の計算にあたっては、皮膜と基材の縦弾性係数の相異を考慮に入れたFEM解析によりその値を算出した。なお、先に示した基材のみの疲労強度を示すFig.3-7の白抜きプロットの結果はここでは実線および破線で示されている。

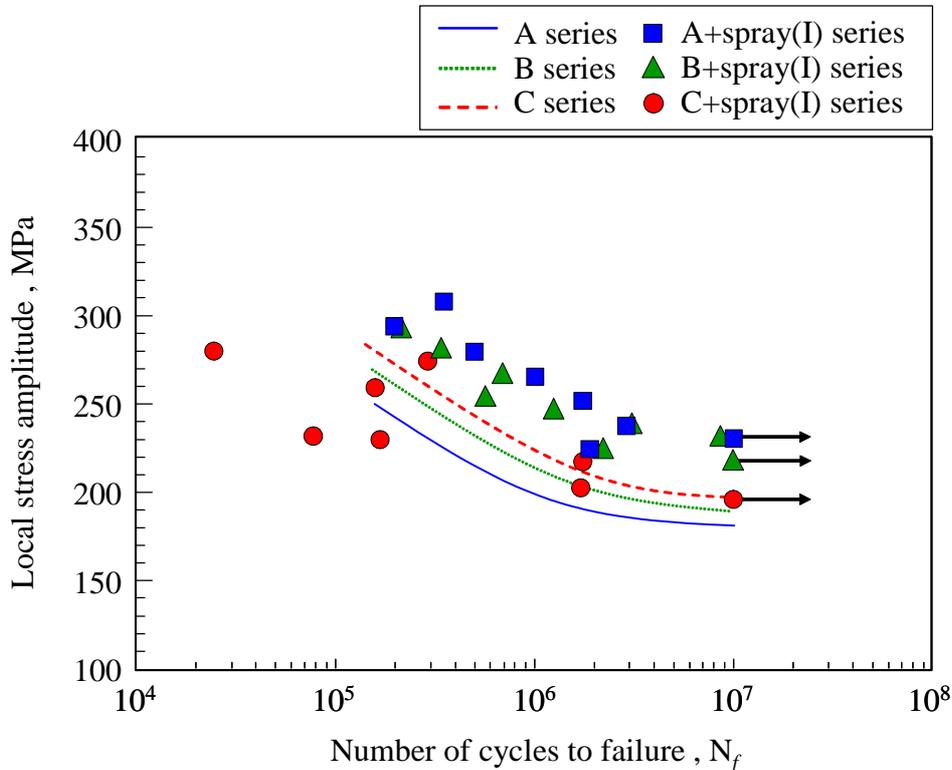


Fig.3-9 Results of fatigue tests

同図より，破壊起点位置での応力値で表した溶射材の疲労強度は，基材の疲労強度に近いレベルにあることがわかる．このことは，溶射材の疲労強度に溶射皮膜の特性が反映されずに，基材の疲労強度によって溶射材の疲労強度が支配されることを意味している．ここでさらに細かく基材のみの試験片と溶射材試験片の場合について，それぞれ基材表面粗さの変化にともなう疲労強度の変化に注目すると，まず，基材のみの試験片の場合には，前述のように，基材表面が粗いほど疲労強度は低くなる (Fig.3-7) のに対して，溶射材の場合には逆に，基材表面が粗いほどむしろ高い疲労強度となっていることがわかる．そこで次に，この原因について調べるため，各シリーズの皮膜 - 基材界面近傍をSEMにより詳細に観察した．観察結果をFig.3-10に示す．

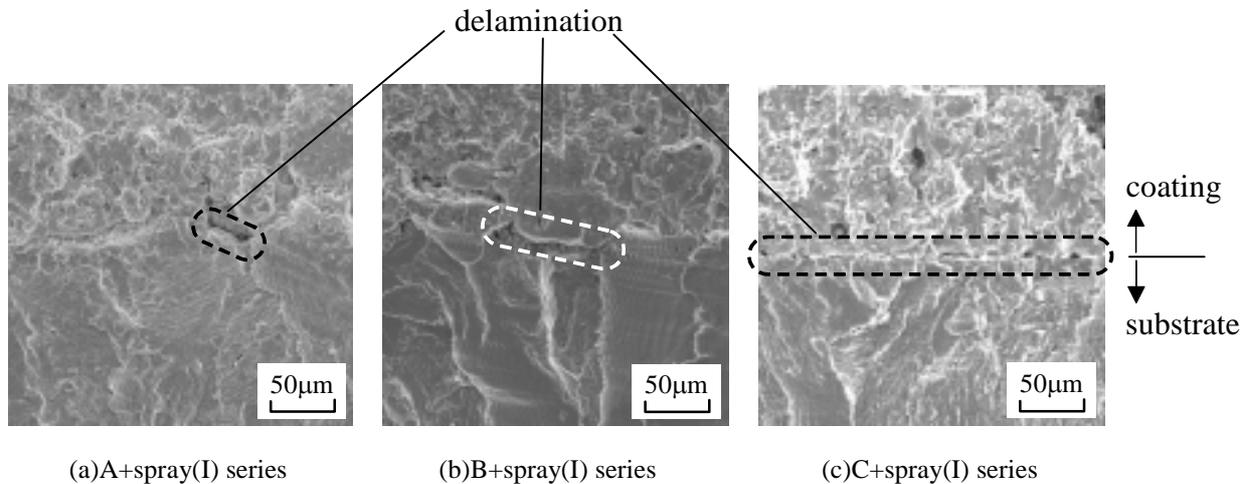


Fig.3-10 SEM observations of interface

同図より，C+spray(I)seriesでは，界面全周にわたってはく離が生じているのに対して，A+spray(I)seriesでははく離は局部的に生じていることが観察された．またはく離が観察される箇所はA+spray(I)series，B+spray(I)series，C+spray(I)series の順で多いことも確認された．また，A+spray(I) seriesにおける界面近傍の破面についてさらに詳細に観察すると，Fig.3-11に示すような局部的に脆性破壊に見られるようなリバーパターンが確認された．室温大気中にも関わらず，局所的な脆性破壊が起こることは，このような界面近傍では基材部が強い変形拘束を受け，塑性変形が生じにくい状態で破壊が起こったことを示唆するものである．またこのことは，A+spray(I)seriesにおいては，皮膜と基材が局部的に強固な密着状態にあったことを示すものである．このような脆性破壊部が観察される箇所は，A+spray(I)seriesにおいて最も多く，次いでB+spray(I)seriesでは少量ながらもその存在が確認されたものの，C+spray(I)seriesにおいては，全く認められなかった．

つまり，基材表面の粗い溶射材ほど，皮膜 - 基材界面が強固に密着し，塑性変形が起こりにくい箇所が多く存在してすべり誘起型の疲労き裂が発生しにくい状態であったことが，基材表面の粗い溶射材ほど高い疲労強度を示した理由であると考えられる．

次に，同一の溶射処理およびフュージングが施されたにも関わらず，基材 - 皮膜の密着状態に上述のように差異が生じる要因について検討する．

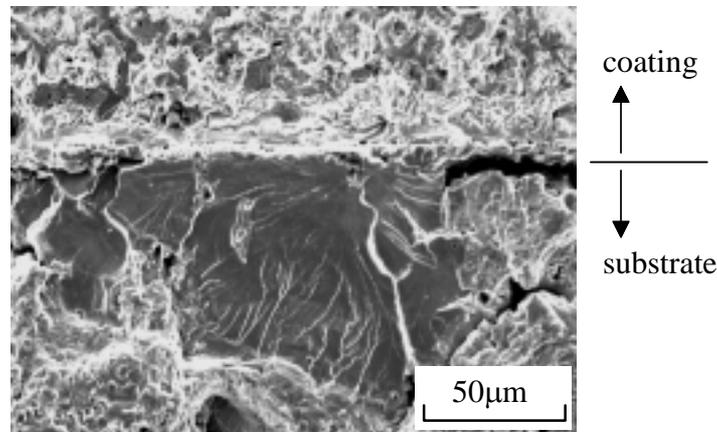


Fig.3-11 SEM observations of interface

一般に、基材 - 皮膜界面の密着強度を決定する因子としては、i) 機械的噛付き力 (アンカー力)、ii) 基材 - 皮膜界面に形成される拡散層による冶金的結合力、iii) 皮膜と基材の物理吸着力であると考えられる[4]。

まず、第1の機械的噛付きによる密着力に関しては、表面粗さが粗いほど増大することが知られており [25][29]、Fig.3-5の結果からわかるように、本研究で用いた試験片については、A > B > C seriesの順で界面密着力が強いことが容易に想像される。第2の要因としての冶金的結合力に関しては、本研究の場合、全て同一条件でフュージングを施しているため、各シリーズ間での差異は無いと考えられる。さらに物理吸着力に関しては、プラスト処理時の凹凸の形成による表面積の増加に伴い密着力が増大することが知られている [29]。そこで、この観点から界面密着力の変化を検討するために、本研究で用いた各試験片のプラスト処理に伴う表面積増加率を求めることとした。表面積増加率の評価法としては、まずA seriesおよびB seriesのR部横断面上の表面凹凸部分をレーザー顕微鏡により一定距離 (650μm) 観察し、得られた画像から画像解析により表面長さLを求め、次にC series (鏡面状態) に関して求めた同様な表面長さを L_m とし、次式により表面積の増加率Pを求めた。

$$P = \left(\frac{L}{L_m} \right)^2 \times 100 \quad \dots\dots\dots(2.1)$$

各シリーズについて100点測定した結果をFig.3-12に示す．これより，ブラスト処理による表面積増加率はA series, B seriesの順で大きいことがわかる．つまり，物理吸着力の観点からも皮膜 - 基材の界面密着性はA, B, C seriesの順で強いと考えられる．

以上のことから，基材そのものの疲労強度は基材表面が粗いほど低いのに対し，逆に溶射材では，基材表面が粗いほど破壊起点部の疲労強度が高くなる理由は，皮膜 - 基材界面での密着力が強く，疲労負荷過程においても局所的に皮膜 - 基材界面が強固に密着している箇所がより多く形成されているためであるといえる．

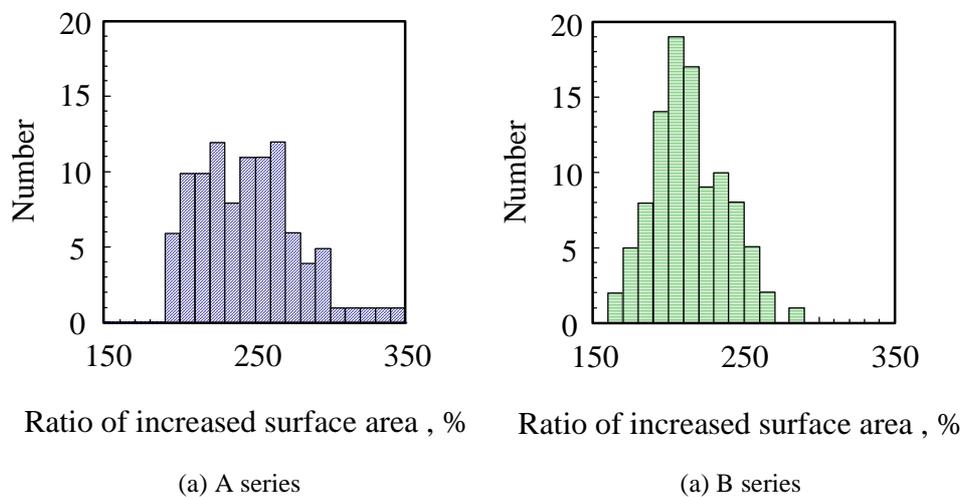


Fig.3-12 Ratio of increased surface area

3.3.4 自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼす基材表面粗さの影響

(長時間フュージング)

前項では，比較的短時間でフュージングを施したため，基材 - 皮膜界面に形成される拡散層が薄く，界面密着力が十分でないため，界面はく離型の疲労破壊が起こり，その結果期待するほどの疲労強度向上は見られなかった．これまでの研究 [83] および前章の結果によれば，長時間のフュージングを施し，より厚い拡散層を形成すると，疲労負荷過程ではく離が起こり難くなることが明らかとなっている．そこで本項では，長時間のフュージングを施し，より厚い拡散層を形成した場合について，溶射材の疲労特性に及ぼす基材表面粗さの影響をさらに調べた．

まず真空炉中で長時間フュージングを施した試験片についての疲労試験結果をFig.3-13に示す．図の縦軸は，皮膜と基材を同一材とみなして，皮膜部を含んだ試験片直径から計算した表面公称曲げ応力を表している．

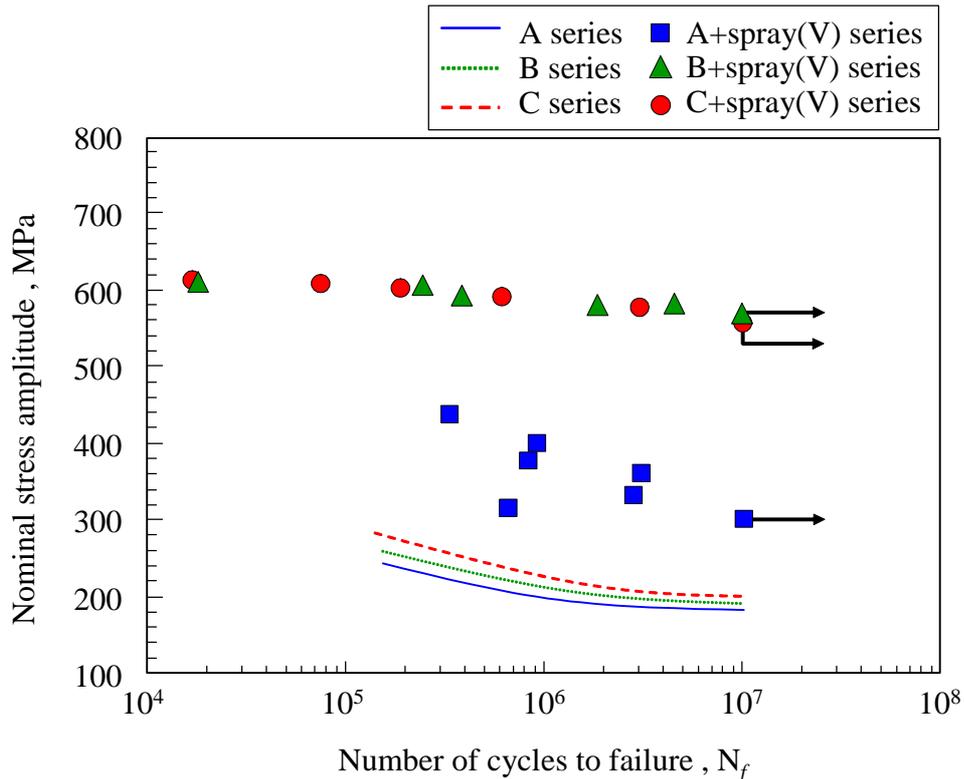


Fig.3-13 Results of fatigue tests

同図より，B+spray(V) seriesおよびC+spray(V) seriesでは，基材に比べて280%もの著しく大きな疲労強度の向上が確認できるのに対し，A+spray(V) seriesでは，前項で示したA+spray(I) seriesと同程度の疲労強度の改善にとどまっていることがわかる．この要因を検討すべく各シリーズの破壊起点部に注目して破面観察を行った結果，B+spray(V) series，C+spray(V) seriesと，A+spray(V) seriesとの間には，次のような明確な破壊形態の相違が確認された．まず，疲労強度向上幅の著しいB+spray(V) seriesおよびC+spray(V) seriesでは，ともにFig.3-14にその代表例を示すような皮膜表面の溶射欠陥を破壊起点とする皮膜表面型の疲労破壊であることが確認された．

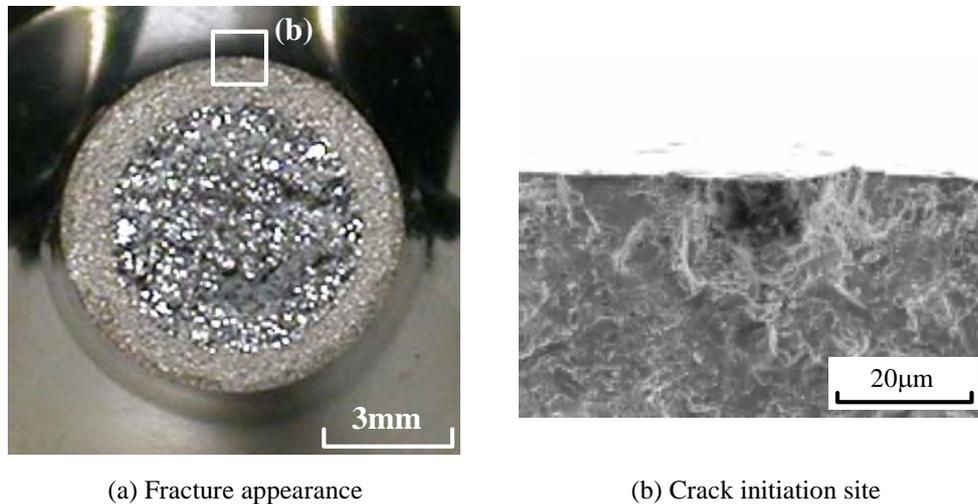


Fig.3-14 Fracture surface of C+spray(V)series

これに対しA+spray(V) seriesでは、前項に示したと同様な界面はく離型の疲労破壊を生じていることが明らかとなった。Fig.3-13の疲労試験結果をそれぞれの破壊起点部に働く応力で整理し直した結果をFig.3-15に示す。

同図からも、B+spray(V)seriesおよびC+spray(V)seriesの疲労強度は、基材に比べて著しく向上していることが確認できる。また、このような皮膜表面型破壊が生じる場合には、溶射材の疲労特性に及ぼす基材表面粗さの影響はほとんど認められないことがわかる。一方、界面はく離型破壊を起こすA+spray(V)seriesでは、前項で述べた短時間フュージングの場合(A+ spray(I) series)と同程度の疲労強度にとどまっていることがわかる。

最後に、最も基材表面粗さの粗いA+spray(V)seriesでのみ、界面はく離型の疲労破壊が生じた原因を調べるため、各シリーズについて繰返し応力を負荷する以前の状態での横断面の界面近傍をSEMにより詳細に観察した。観察結果をFig.3-16に示す。

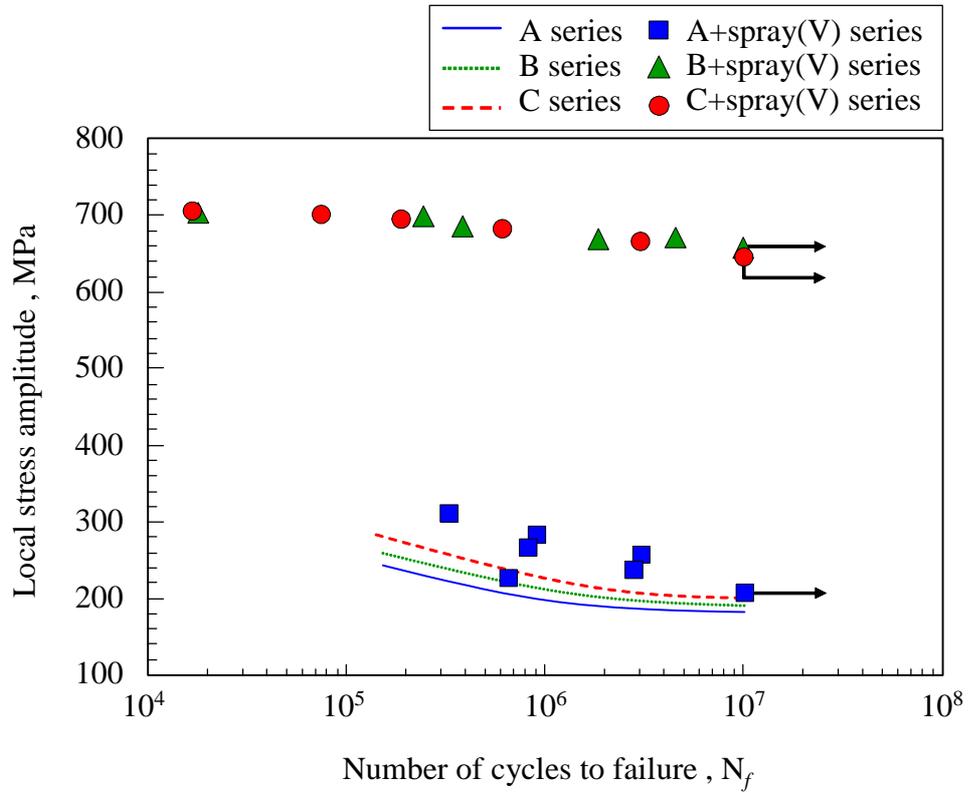


Fig.3-15 Results of fatigue tests

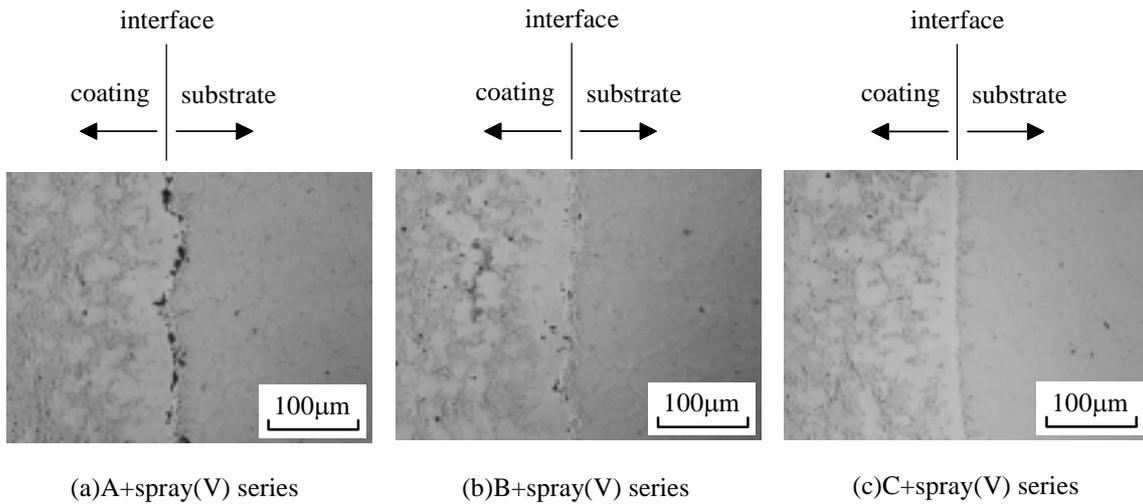


Fig.3-16 Microstructures of interface

同図より、疲労負荷過程ではく離を生じたA+spray(V) seriesにおける界面には、それに沿って数多くの空隙が確認されるのに対して、C+spray(V)seriesでは空隙がほとんど存在しないことがわかる。また、フュージングを施していないAs sprayed状態で同様な観察を行ったところ、Fig.3-16と同様な結果が得られたことから、かかる空隙は、溶射処理の段階で形成されていたことがわかる。このように基材表面が粗い場合に、溶射処理時に空隙が形成される理由はFig.3-17のように説明される。ここで、上図はA seriesの基材表面の実際の横断面形状であり、また下図は、かかる表面に溶射粉末を積層した状態を模式的に表している。同図からわかるように、A seriesでは非常に粗い表面形状のため、半溶融状態の溶射粉末が表面凹凸部分に入り込めない箇所が多く形成され、このようにして界面近傍に形成された空隙が、フュージングによっても除去されずに残存する。このように残存した空隙が疲労負荷過程で界面はく離を導き、さらにはく離によって露出した基材表面を起点として疲労き裂が発生、進展したため、A+spray(V)seriesのみ界面はく離型の疲労破壊が生じたと考えられる。以上より、基材に対する適度の粗面化は界面密着性の観点から溶射材の疲労強度の改善に有効であるものの、過度に粗い基材表面を形成することは、溶射処理時に皮膜 - 基材界面に空隙を誘起して、溶射部材の疲労強度の改善を頭打ちにしてみまうと言える。

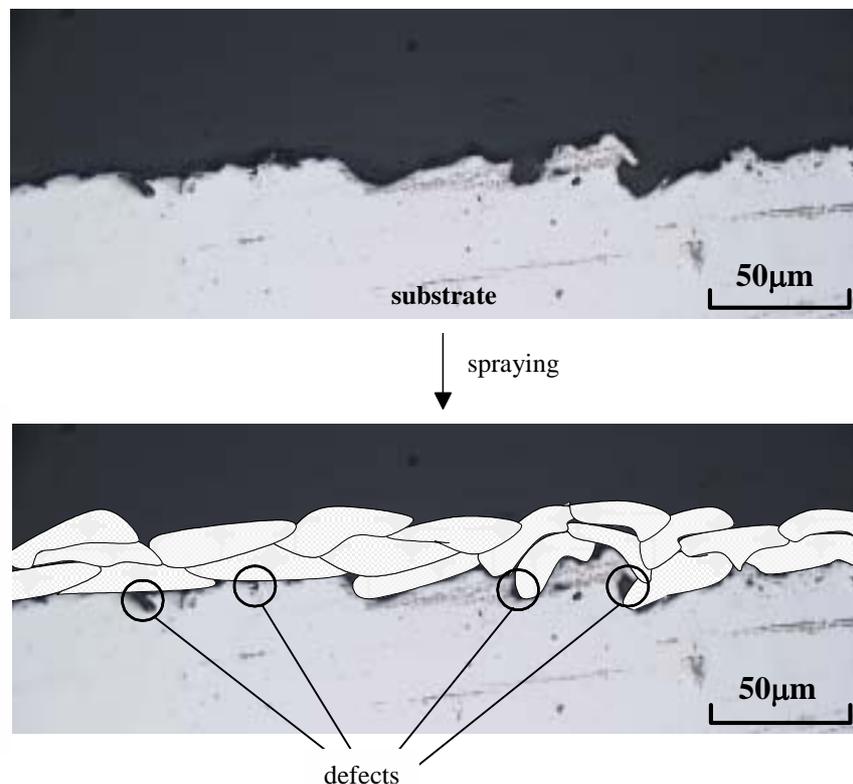


Fig.3-17 Schematic illustration of interface

3.4 結 言

自溶合金溶射部材の疲労強度に及ぼす基材表面粗さの影響を明らかにする目的で、異なる3種類の表面粗さを有する基材 (S35C) に対し、Ni基自溶合金を溶射し、さらに異なる長短2種類のフュージングを施した試験片を準備し、これらについて回転曲げ疲労試験を行うとともに、破壊メカニズムを詳細に観察することにより、以下に示す結論を得た。

- (1) 短時間フュージングを施した場合、基材表面粗さによらず、全ての溶射材は界面はく離型の疲労破壊を示した。この場合、基材表面粗さの粗い溶射材ほど、高い疲労強度を示した。これは、基材表面粗さが粗いほど、i) 機械的噛付き力、ii) 表面積増大に伴う物理吸着力が大きく、これにより界面において疲労負荷過程においても、皮膜 - 基材が強固に密着した箇所が多く残存するためである。
- (2) 界面密着力が強く、皮膜表面型の破壊を示す溶射材の場合、疲労強度に及ぼす基材表面粗さの影響は現れない。
- (3) 過度に粗い基材表面を形成した場合、溶射時に基材 - 皮膜界面近傍に多くの空隙が残存することになり、その結果界面はく離型の疲労破壊が起こり、疲労強度向上には繋がらない。

第4章 自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼす皮膜厚さの影響

4.1 緒言

先に述べたように、溶射法は比較的簡便に且つ安価に処理可能であるという利点を持っているが、この他に溶射独特の利点の一つとして、必要に応じて皮膜厚さを広範囲に変化させることが可能な点が挙げられる。すなわち、化学蒸着法 (CVD) や物理蒸着法 (PVD) などでは困難とされるような厚い膜の形成も容易である。この利点を活かして実用するためには、溶射部材の疲労特性に及ぼす皮膜厚さの影響が詳細に調べられている必要があるが、特に自溶合金溶射皮膜の厚さと疲労特性との関連を調べた研究は僅少である[81]。

溶射部材は通常、基材とは機械的特性の異なる異種金属がコーティングされているため、皮膜厚さの変化は部材の応力状態にも影響を及ぼすことが考えられる。したがって、皮膜の厚さは溶射部材の疲労特性を支配する重要な因子と考えられる。そこで本章では、皮膜厚さの異なる溶射部材を準備し、それらの疲労特性に及ぼす皮膜厚さの影響について、皮膜性状と関連付けて検討・考察を加えた。

4.2 供試材および実験方法

4.2.1 供試材の準備

基材として機械構造用鋼S35Cを用いた．同材を前章と同様砂時計型試験片に機械加工した後，R部表面をエメリー紙 (#400 ~ #2000)，およびアルミナ粉末 (0.3 μ m) により鏡面状に研磨した．その後，R部に前章と同様のNi基自溶合金をガスフレーム法により皮膜厚さ1.5mmに溶射した．なお，第2章と同様，溶射処理の前処理として通常行うブラスト処理は行わず鏡面状態のR部に溶射を施した．溶射処理条件は前章と同様である．

溶射処理後，全ての試験片に対して，真空炉を用いてフュージングを施した．その際，加熱速度は500 /時間，処理温度は1010 とし，保持時間は10時間とした．フュージング後，1.5mmの厚さに肉盛溶射されている皮膜を皮膜厚さ1.0，0.5および0.2mmの3通りになるよう機械加工し (Fig.4-1)，さらにR部表面を鏡面状に研磨し供試状態とした．以下本章では，フュージングを施した試験片をV-10h seriesと称し，皮膜厚さ1.0mm，0.5mm，0.2mmの場合をそれぞれ (1.0mm)，(0.5mm)，(0.2mm) と末尾に記して，皮膜厚さの相違を区別することとする．

4.2.2 実験方法

疲労試験は，小野式回転曲げ疲れ試験機 (3000rpm) を用いて，室温大気中で行った．疲労試験後には，全ての試験片に対して走査型電子顕微鏡 (SEM) による破面観察を行い，疲労破壊起点部を特定するとともに破壊メカニズムを調べた．疲労き裂観察，および皮膜欠陥寸法の測定は，光学顕微鏡を用いて行った．

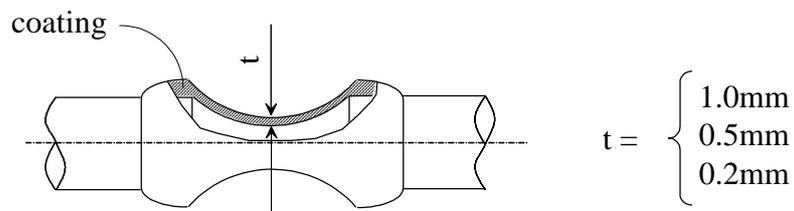


Fig.4-1 Schematic illustration of sprayed coating

4.3 実験結果および考察

4.3.1 疲労特性に及ぼす皮膜厚さの影響

Fig.4-2に、皮膜厚さの異なる3通りの試験片について疲労試験を行った結果を示す。図中には比較材として、フュージングと同等の熱履歴を有する基材の疲労試験結果が印で示されている。なお図の縦軸は、皮膜と基材とが同一とみなした時の試験片表面の公称曲げ応力振幅を表している。

同図より、溶射を施すことにより、基材の疲労強度は向上していることがわかる。また、皮膜厚さの影響に注目すると、厚さの薄い溶射材ほど高い疲労強度を示している。

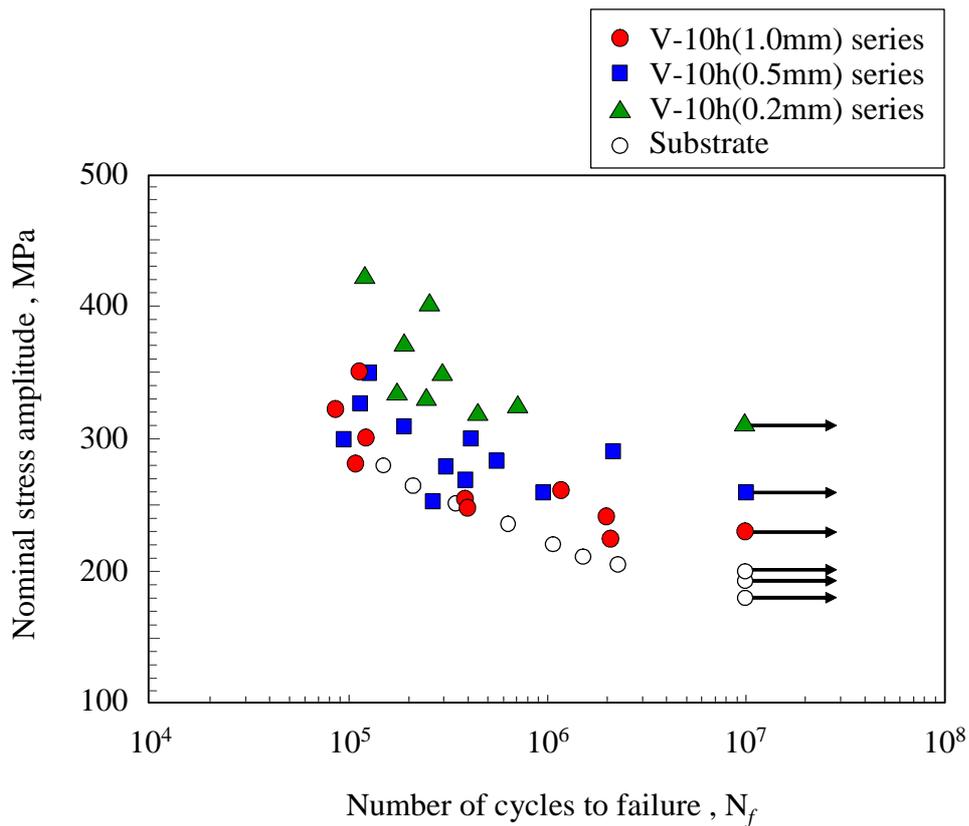
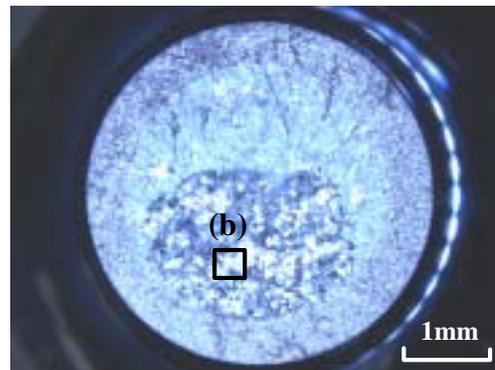


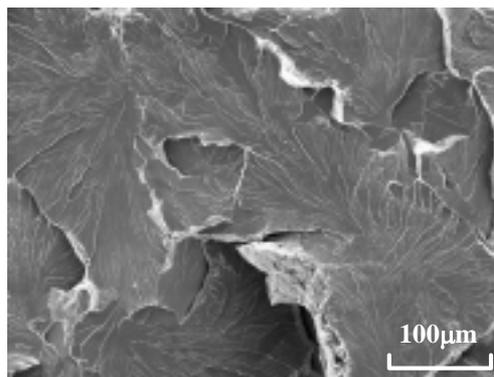
Fig.4-2 Results of fatigue tests

4.3.2 疲労特性に及ぼす力学的因子の影響

この要因について検討するために、まず、疲労試験を行った全ての試験片について破面観察を行い、破壊起点部の特定を行った。Fig.4-3に観察結果の一例を示す。同図から明らかな通り、最終破断部と思われる基材部破面には、Fig.4-3に示すような脆性破壊を示すへき開ファセットが随所に認められた。このような脆性破壊部が観察されることは、溶射皮膜と基材が強固に密着した状態で、基材が皮膜から強い拘束を受けながら最終破壊を生じたことを示すものである [81]。したがって、これらの試験片の疲労破壊は皮膜表部から起こったものと考えられる。



(a) Fracture appearance



(b) Final fracture site

Fig.4-3 Fracture surface of V-10h(1.0mm)series
($\sigma = 260\text{MPa}$, $N_f = 1.2 \times 10^6$)

先に述べた通り、異なる機械的特性を有する異種金属をコーティングした溶射部材では、溶射皮膜厚さに応じて部材内には異なる応力分布状態が生起するものと考えられる。さらに、本研究で用いた試験片の場合、皮膜厚さの相異により試験片R部の曲率が変化するため、これによっても応力集中の度合いが若干変化することが予想される。そこで、試験片形状、皮膜厚さ、および皮膜と基材の縦弾性係数の相異を考慮にいたれたFEM解析を行い、各シリーズの皮膜表面に作用する曲げ応力値を算出した。なお、FEM解析に用いた基材および溶射皮膜の縦弾性係数は、第2章で実測した値(206GPa, 272GPa)とした。

Fig.4-4にFEM解析により算出した応力値を縦軸にとり、Fig.4-2の疲労試験結果を整理し直したものを示す。同図から、かかる応力分布状態の相違を考慮した場合にも、明らかに皮膜厚さの違いにより疲労強度の値が変化していることがわかる。したがって、皮膜厚さの相異によって生じる疲労強度の変化は、応力分布状態が変わるなどの力学的要因によるものではないものと考えられる。

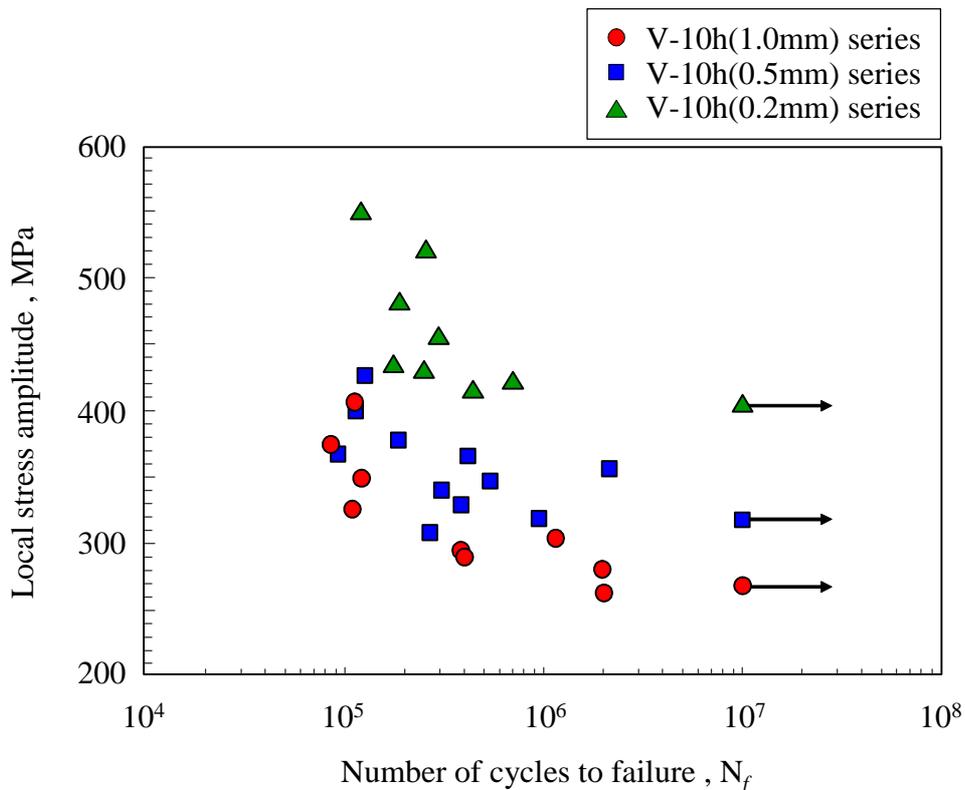


Fig.4-4 Results of fatigue tests

4.3.3 皮膜微視組織性状に及ぼす皮膜厚さの影響

自溶合金溶射部材の場合には，フュージング条件により皮膜組織性状が変化することが過去の研究 [78] および第2章で明らかになっている．そこで本研究では，疲労特性に影響を及ぼす皮膜微視組織の影響を検討する目的で，まず，溶射皮膜中を進展する疲労き裂の挙動を詳細に観察した．代表例としてV-10h(1.0mm) seriesのき裂進展挙動を観察した結果をFig.4-5に示す．

同図より，溶射皮膜表面には多くの溶射欠陥が残存しており，疲労き裂はこの溶射欠陥を縫うように選択的に通過していることがわかる．このことは，皮膜表面に存在する溶射欠陥が，溶射部材の疲労特性に影響を及ぼすことを示唆している．一般に，中高強度の金属材料中に存在する欠陥の寸法や量はその疲労特性を支配する重要な因子であることを考慮すると，本研究で用いた溶射部材が皮膜厚さに依存して疲労強度が変化した要因についても，溶射欠陥の寸法や量と関連していることが予想される．

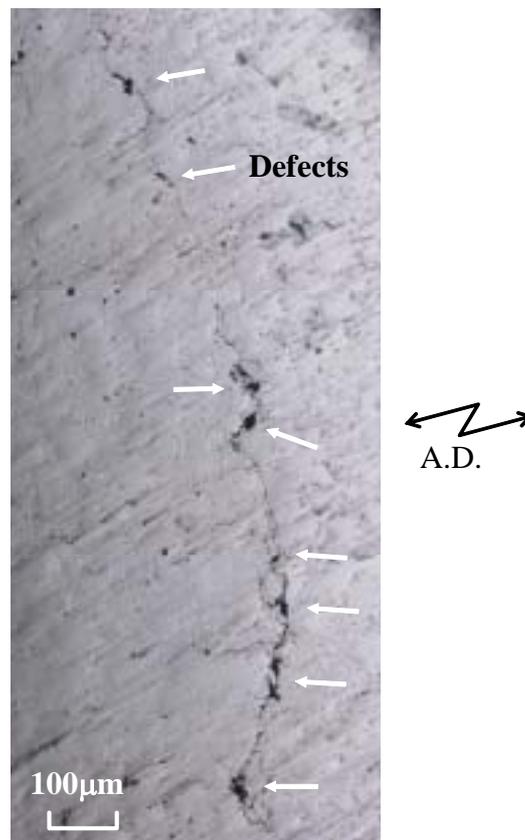


Fig.4-5 The observation of fatigue crack propagation on the coating surface (V-10h(1.0mm)series, $\sigma = 350\text{MPa}$, $N_f = 3.3 \times 10^4$)

そこで次に、各シリーズの表面に存在する溶射欠陥の寸法とその量を、光学顕微鏡(倍率1000倍)を用いて定量的に評価した。その際、測定箇所はFig.4-6に示す通り、試験片最小径部から軸方向に左右2mmの範囲とし、周方向には90度ごとに測定した。一回の測定視野は 0.068mm^2 とし、一本の試験片について60視野の測定を行った。なお、測定の際には、面積 $10\mu\text{m}^2$ 以上のものを溶射欠陥と判断した。

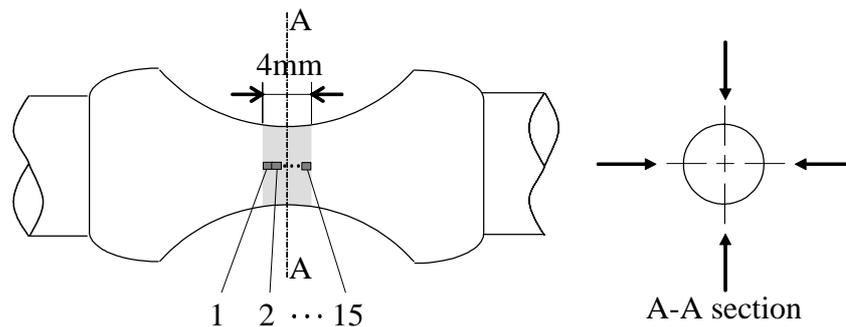


Fig.4-6 Schematic illustration of measured area

Fig.4-7に観察画像1視野中で最大の溶射欠陥を選び、二重指数分布に整理したものを示す。同図より、(i)本研究で用いた溶射部材の欠陥寸法の分布は、ほぼ二重指数分布に従うこと、(ii)皮膜厚さの増加に伴い皮膜表面の溶射欠陥寸法が大きくなることがわかる。また、表3に単位面積(1mm^2)あたりに存在する溶射欠陥の個数を示す。Table4-1より、皮膜単位面積あたりに存在する溶射欠陥の個数も、皮膜が厚いほど増加する傾向が認められる。このことが皮膜厚さの増加に伴う疲労強度の低下と関わりを持つことが考えられる。この点に関しては、より定量的に次項で述べることとし。ここでは、皮膜厚さの増加に伴い、溶射欠陥の寸法と量が増加した要因について考察を加える。自溶合金の場合、溶射処理時には溶射皮膜内には多くの溶射欠陥が残存しており、この溶射欠陥を除去するためにフュージングが行われる。本研究で用いた温度では、溶射皮膜は半溶融状態となる。この時、皮膜内に残存していた溶射欠陥は、皮膜表面に移動すると考えられる。この現象は本研究で用いた比較的長時間のフュージング条件においてより顕著になることが推測され、その結果Fig.4-6、Table4-1に示すように皮膜厚さの厚い溶射材ほど皮膜表面の欠陥寸法および単位面積あたりに存在する欠陥個数が大きくなったものと考えられる。この推察を裏付けるため、フュージング保持時間の短い(保持時間0.5時間)溶射材について、同様の欠陥

寸法測定を行ったところ、皮膜厚さによらず欠陥寸法および単位面積当たりの欠陥数はほぼ同程度であった。(Fig.4-8)

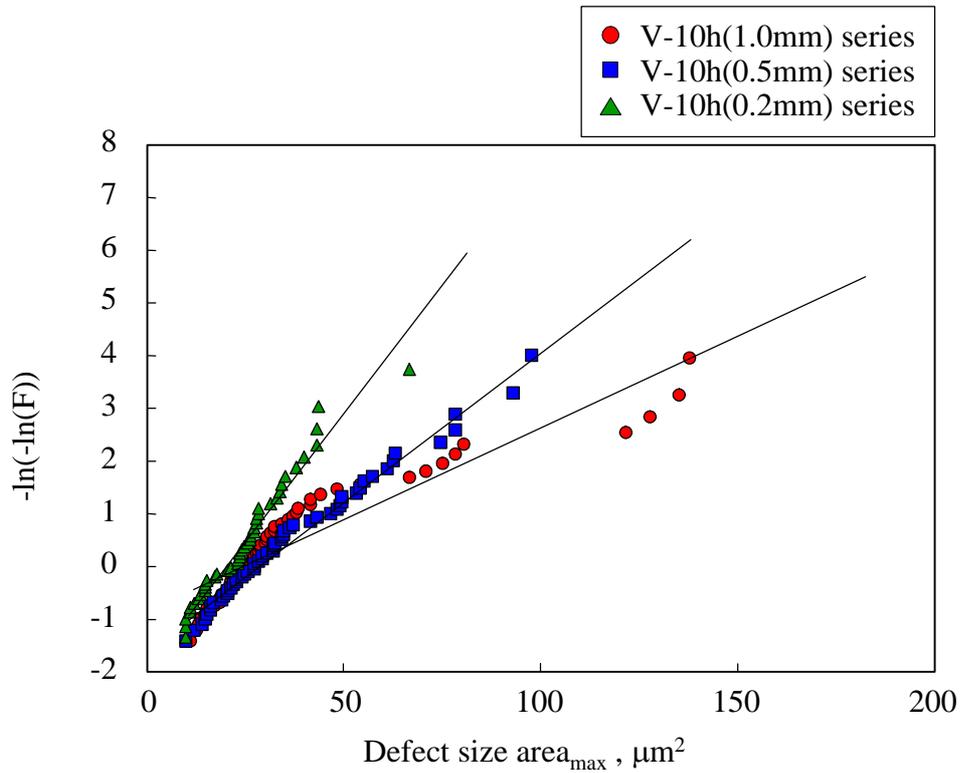


Fig.4-7 Distribution of the defect size (V-10h series)

Table4-1 Number of defects on the coating surface per unit area

| | V-10h (1.0mm) | V-10h (0.5mm) | V-10h (0.2mm) |
|---|------------------|------------------|------------------|
| Number of defects per unit area (N_d/mm^2) | 44 | 33 | 15 |

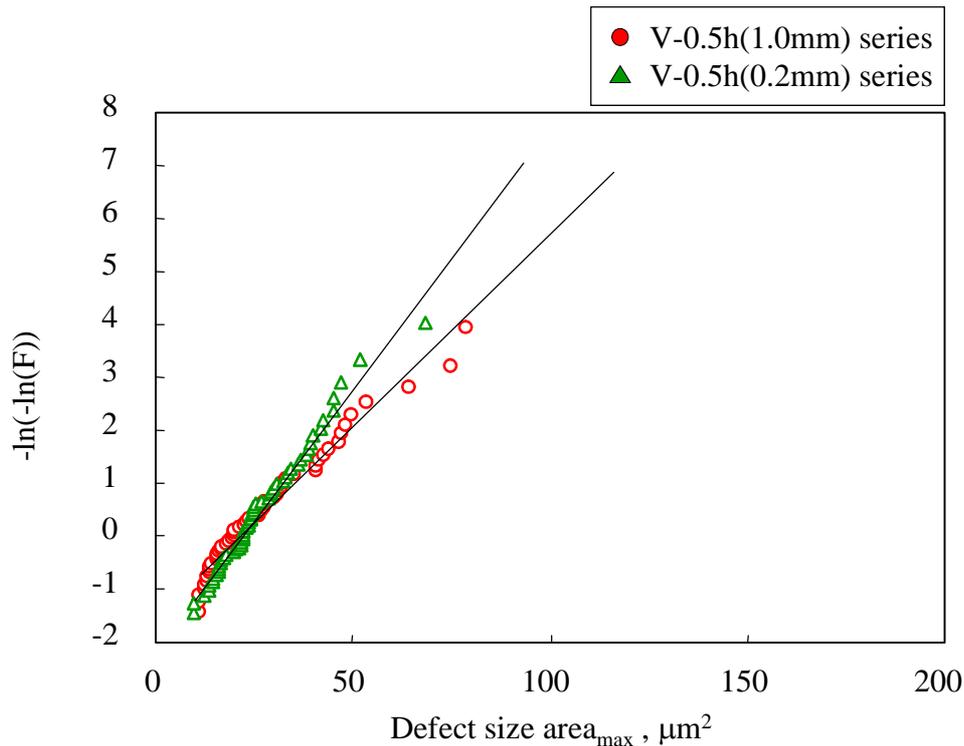


Fig.4-8 Distribution of the defect size (V-0.5h series)

4.3.4 疲労強度に及ぼす溶射欠陥寸法の影響に関する定量的考察

ここでは、疲労強度に及ぼす溶射欠陥の影響について定量的に検討を加える。先述した通り、本章で用いた溶射材は全て皮膜表面の溶射欠陥を起点とした疲労破壊を生じている。そこで、微小き裂、介在物、欠陥などを統一的に扱う村上らの考え方 [87] を用いて、次式に示す疲労強度評価式 (付録B参照) により、溶射部材の疲労強度の推定を行った。なお、式(4-1)中の \sqrt{area} は [μm]、 HV は [kgf/mm^2]の単位を持っているが、算出される σ_w は経験的に [MPa]の単位を持つ。

$$\sigma_w = \frac{1.43(HV + 120)}{(\sqrt{area})^{1/6}} \quad \dots\dots\dots(4-1)$$

式 (4-1) 中の \sqrt{area} の値は、試験片の破壊が生じる可能性のある危険層 (本研究では最小径部の応力の85%以上の応力が負荷される領域) に存在するであろう最大溶射欠陥寸法の推定を極値統計により行った結果 (Fig.4-9) を用いた。

次に、もう一つのパラメータであるピッカース硬さについて、第2章では、Ni基自溶合金溶射材はフュージングを施すことにより溶射皮膜中にCr化合物が析出し、軟部組織 (Ni

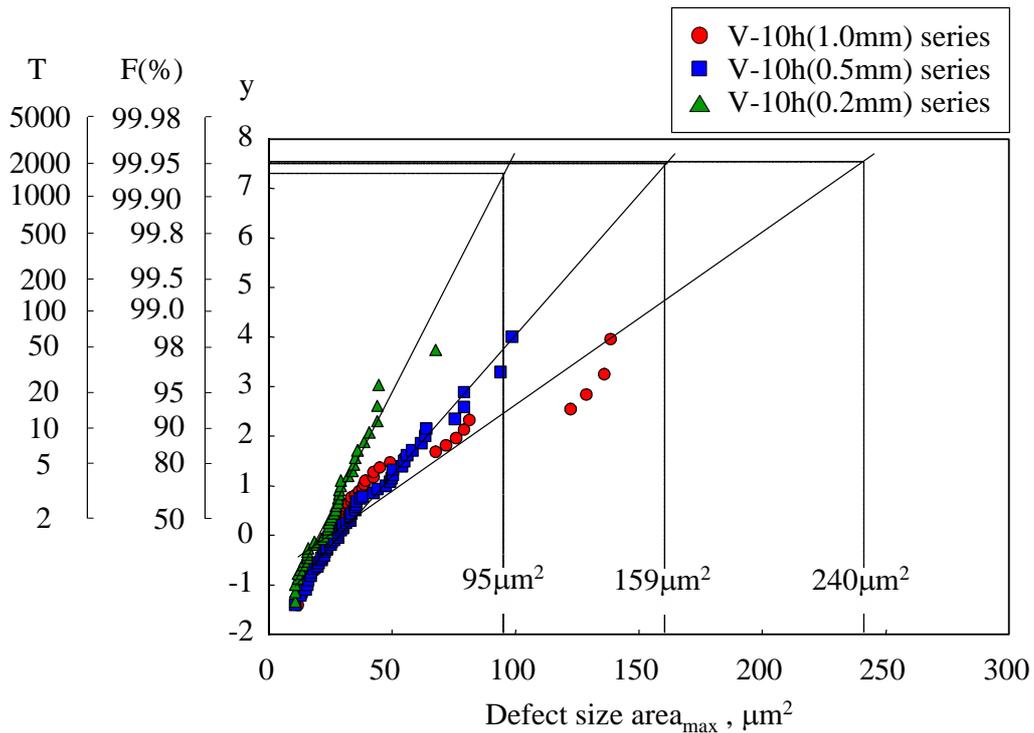


Fig.4-9 Estimation of defect size by the statistics of extreme value (V-10h series)

基)と硬部組織(Cr化合物)が混合した不均質な皮膜を形成すること、またフュージング時間の増加に伴い不均質化がより促進され、基地の硬さが低下することを示した。さらに疲労き裂の進展挙動をSEMにより詳細に観察した結果、Fig.4-10に示す通り、疲労き裂は軟質領域であるNi中を進展し、Cr化合物を迂回するように進展していることがわかる。これらを考慮し、き裂が進展する箇所であるCr化合物の偏析の確認されない部分の硬さを測定した結果、 $HV=235$ を得た。

以上より得られた溶射欠陥寸法およびビッカース硬さを用いて、式(4-1)より溶射部材の疲労強度を算出した。結果をTable4-2に示す。

同表より、V-10h(0.5mm) seriesの場合には、実験値と推定値が非常によく一致しているが、V-10h(1.0mm) seriesでは危険側の、V-10h(0.2mm) seriesは安全側の推定値がそれぞれ得られていることがわかる。このことは、単に最大溶射欠陥の値のみからは溶射材の疲労強度の推定が困難なことを示唆している。

実際に、Fig.4-10に示したように自溶合金溶射材の疲労き裂は、その進展中、皮膜中の溶射欠陥を選択的に通過しながら進展していくため、個々の欠陥間の距離が疲労強度にも影響を及ぼすものと考えられる。Table4-1で示したように、皮膜厚さの減少に伴い、単位

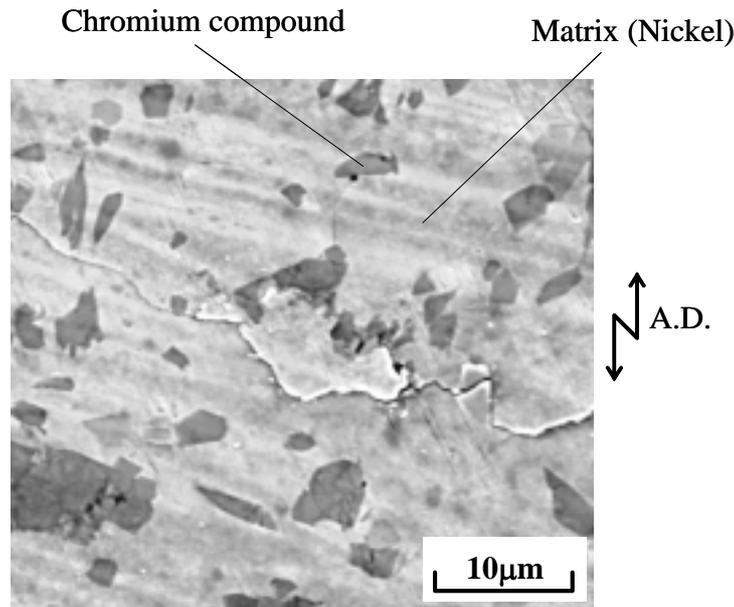


Fig.4-10 SEM observation of crack propagation
(V-10h(1.0mm)series, $\sigma = 350\text{MPa}$, $N_f = 3.3 \times 10^4$)

Table4-2 Result of fatigue strength estimation

| | V-10h (1.0mm) | V-10h (0.5mm) | V-10h (0.2mm) |
|---------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| Vickers hardness [HV] | | 235 | |
| Defect area [μm^2] | 240 | 159 | 95 |
| Experimental value [MPa] | 267 | 318 | 402 |
| Estimated value [MPa] | 321 | 332 | 347 |
| Error [%] | +20 | +5 | -14 |

面積あたりに存在する溶射欠陥は減少する傾向にあり，比較的単位面積当たりの欠陥数が少ないV-10h(0.2mm) seriesは実際の疲労強度より低く，単位面積当たりの欠陥数の多いV-10h(1.0mm) seriesは実際の疲労強度より高く推定されたと考えられる．この点を考慮すると，本研究で用いたNi基自溶合金溶射部材の疲労強度推定には，一般に中高強度鋼の疲労強度推定に用いられる硬さおよび最大欠陥寸法の他に，単位面積当たりの欠陥存在率も非常に重要なパラメータになると言える．

以上の結果より，溶射欠陥に影響を受ける溶射材の疲労強度は，極値統計を用いて溶射

皮膜表面の最大溶射欠陥寸法の推定を行うことによって、式(4-1)の疲労強度評価式を応用してほぼ推定可能であるが、単位面積当たりの溶射欠陥存在率によって推定値はばらつくことが明らかとなった。つまり、自溶合金溶射部材の疲労強度は、(i)皮膜中のCr化合物の偏析に伴う基地部の硬さ低下、(ii)溶射皮膜中の最大欠陥寸法、(iii)単位面積当たりの欠陥存在率により決定されるものと考えられる。

なお、式(4-1)から、皮膜の平均的な硬さである $HV=600$ を用い疲労強度を算出すると $\sigma_w=700$ 程度となるが、これは溶射皮膜中にCr化合物の偏析の生じていない溶射皮膜組織を有する溶射部材の疲労強度を表していることとなり、第2章で示した高周波誘導加熱装置を用いて短時間(保持時間200秒)でフュージングを施し、溶射皮膜中のCr化合物の偏析を極力抑制したI-200s seriesの疲労強度はこの値に限りなく近いものであることが期待される。しかしながら、第2章でも示した通り、I-200s seriesは疲労負荷過程において皮膜 - 基材間ではく離が生じるため、この高疲労強度の実現には至っていない。

4.4 結 言

皮膜厚さが異なる3通りのNi基自溶合金溶射部材に対して室温で回転曲げ疲労試験を行い、疲労特性に及ぼす皮膜厚さの影響について皮膜組織性状と関連付けて検討、考察を加えた。その結果、以下に示す結論を得た。

- (1) Ni基自溶合金溶射部材の疲労強度は、皮膜厚さに依存して変化する。すなわち、皮膜厚さが薄くなるほど、その疲労強度は向上する傾向にある。
- (2) 皮膜厚さに依存して、皮膜表面に存在する溶射欠陥の寸法と量は変化する。すなわち、皮膜が厚いほど皮膜中に存在する溶射欠陥の寸法および量は増加する傾向にある。このことが、皮膜厚さの増加に伴い疲労強度が低下する要因である。
- (3) 自溶合金溶射部材の疲労強度推定を行った結果、自溶合金溶射部材の疲労強度は (i) 皮膜中のCr化合物の偏析に伴う基地部の硬さ低下、および (ii) 溶射皮膜中の最大欠陥寸法によりほぼ推定可能であることが明らかとなった。しかしながら、より精度良く疲労強度を推定するためには、溶射欠陥の単位面積当たりの存在率をも考慮に入れる必要がある。

第5章 結論

近年，産業の発展にともない構造物は高圧化，高速化，あるいは高温化での運転が求められるなど，それらを構成している部品や部材などの使用環境はますます過酷なものとなっている．このため高機能性を有し，且つ高強度な材料が求められており，このようなニーズを満たす手段の一つに，材料の表面特性を変化させる表面処理技術がある．本研究で取り扱う溶射法も，表面処理法の1つである．

溶射法は，熔融状態に加熱した溶射材料粒子を基材表面に吹き付け皮膜とする表面処理技術であり，様々な基材に対し，様々な溶射材を成膜することが可能であるため，その応用範囲は広く，今後様々な産業分野で利用されることが期待される．しかしながら，元来耐摩耗性，耐食性，耐熱性を主目的として開発された表面処理技術であるため，それらに関する研究報告が大半を占め，その疲労特性に関しての報告例は少ないのが現状である．これは，(i)溶射材の疲労特性が溶射材料の種類，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こと，(ii)本来耐摩耗性，耐食性，耐熱性を主目的としているため，疲労特性に関する詳細な知見が不要であることなどが考えられる．しかしながら，溶射材の信頼性・安全性の確保の観点から，その疲労特性について詳細に把握することは非常に重要であると考えられる．さらに溶射材，なかでも自溶合金溶射部材は非常に優れた疲労特性を有する可能性のある材料であり，これを積極的に構造部材として利用することができれば，工業的にも非常に有用であると考えられる．

このような観点から，本論文では，溶射法の中で比較的簡便で，且つ大型部品にも適用可能であり，高疲労強度が期待できるガスフレーム法による自溶合金溶射に注目し，自溶合金溶射部材の疲労特性に影響を及ぼすと考えられる種々の因子について，自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼす各因子の影響について実験的に検討，考察を行った．

以下に本研究において得られた結論を示す．

第2章では，フュージング時間に注目し，自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼすフュージング時間の影響を明らかにする目的で，種々の処理時間でフュージングを施したNi基自溶合金溶射試験片を準備し，これらについて回転曲げ疲労試験を行った．また，皮膜性状

と破壊メカニズムを詳細に観察することにより、両者の関連について検討・考察を加えた。以下に得られた結論を示す。

- (1) 真空炉を用いて時間と温度をコントロールした状態でフュージングを施すことにより、保持時間の長短に関わらず、積層粒子界面が完全に消失し、空孔の少ない良好な溶射皮膜を形成することが可能となる。
- (2) 真空炉を用いてフュージングを施した場合には、処理時間が短いほど疲労強度は高くなる。これは、フュージング時間が長くなると、溶射皮膜内においてCr化合物の偏析が促進され、その結果、偏析部位以外の部分の硬さが低下し、皮膜中にいわゆる組織的弱部が形成されることが原因と考えられる。
- (3) 高周波誘導加熱装置を利用して、極めて短時間でフュージングを施すことにより、Cr化合物の偏析が抑制され、均質な溶射皮膜を形成することが可能になる。しかしながら、短時間処理の場合には、基材 - 皮膜界面の密着力が非常に低いため、繰返し負荷を与えた場合には溶射皮膜が容易にはく離し、その結果、基材の疲労強度レベルに溶射部材の疲労強度が支配されるため、良質な溶射皮膜から期待されるほどには疲労強度は改善されない。

第3章では、ブラスト処理により形成される基材表面形状に注目し、自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼす基材表面粗さの影響を明らかにする目的で、異なる3種類の表面粗さを有する基材 (S35C) に対し、Ni基自溶合金を溶射し、さらに異なる長短2種類のフュージングを施した試験片を準備し、これらについて回転曲げ疲労試験を行うとともに、破壊メカニズムを詳細に観察することにより、以下に示す結論を得た。

- (1) 短時間フュージングを施した場合、基材表面粗さによらず、全ての溶射材は界面はく離型の疲労破壊を示した。この場合、基材表面粗さの粗い溶射材ほど、高い疲労強度を示した。これは、基材表面粗さが粗いほど、i) 機械的噛付き力、ii) 表面積増大に伴う物理吸着力が大きく、これにより界面において疲労負荷過程においても、皮膜 - 基材が強固に密着した箇所が多く残存するためである。
- (2) 界面密着力が強く、皮膜表面型の破壊を示す溶射材の場合、疲労強度に及ぼす基材表面粗さの影響は現れない。
- (3) 過度に粗い基材表面を形成した場合、溶射時に基材 - 皮膜界面近傍に多くの空隙が残存することになり、その結果界面はく離型の疲労破壊が起こり、疲労強度向上には繋がらない。

第4章では、皮膜厚さに注目し、皮膜厚さが異なる3通りのNi基自溶合金溶射部材に対して回転曲げ疲労試験を行い、疲労特性に及ぼす皮膜厚さの影響について皮膜組織性状と関連付けて検討、考察を加えた。その結果、以下に示す結論を得た。

- (1) Ni基自溶合金溶射部材の疲労強度は、皮膜厚さに依存して変化する。すなわち、皮膜厚さが薄くなるほど、その疲労強度は向上する傾向にある。
- (2) 皮膜厚さに依存して、皮膜表面に存在する溶射欠陥の寸法と量は変化する。すなわち、皮膜が厚いほど皮膜中に存在する溶射欠陥の寸法および量は増加する傾向にある。このことが、皮膜厚さの増加に伴い疲労強度が低下する要因である。
- (3) 自溶合金溶射部材の疲労強度推定を行った結果、自溶合金溶射部材の疲労強度は (i) 皮膜中のCr化合物の偏析に伴う基地部の硬さ低下、および (ii) 溶射皮膜中の最大欠陥寸法によりほぼ推定可能であることが明らかとなった。しかしながら、より精度良く疲労強度を推定するためには、溶射欠陥の単位面積当たりの存在率をも考慮に入れる必要がある。

以上、2章、3章、4章の実験結果より、

- A. 本研究で注目した(i)フュージング保持時間、(ii)基材表面粗さ、および(iii)皮膜厚さは、そのどれもが自溶合金溶射部材の疲労特性に大きく影響を及ぼす因子であること
- B. 自溶合金溶射部材の疲労特性は (i) 皮膜中のCr化合物の偏析に伴う基地部の硬さ低下、(ii)溶射皮膜中の最大欠陥寸法、(iii)単位面積当たりに存在する溶射欠陥数により決定されること

が明らかとなった。この点を考慮し、より優れた疲労特性を有する自溶合金溶射部材実現のためには、

- (1) フュージング後、皮膜を極力薄く加工すること、
- (2) フュージングは極力短時間で処理すること

が望ましいといえる。これは工業的な観点からもコスト面に大きく影響を及ぼすことから、非常に有用な知見であるといえる。しかしながら、極めて短時間でフュージングを施した場合、疲労負荷過程で基材 - 皮膜界面ではく離を生じてしまい、溶射材の疲労強度は、基材の強度レベルに支配されてしまうため、大きな疲労強度向上は期待できないことを考慮に入れておかなければならない。

さらに、溶射処理の前処理として施されるブラスト処理に関しては、疲労負荷過程で皮膜のはく離を生じる界面はく離型の疲労破壊形態の場合、基材表面粗さの粗い溶射材ほど高い疲労強度を示す。これは基材表面粗さの増加にともない、皮膜 - 基材の密着強度が向

上することに起因している．これに対し，皮膜 - 基材界面ではく離が生じず，溶射皮膜表面の欠陥を起点として破壊が生じる皮膜表面型破壊の場合，基材表面粗さの大小はその疲労強度に影響を及ぼさないばかりか，逆に，過度に粗い基材表面は界面はく離型の疲労破壊を生じることを考慮すると，溶射処理の前処理として行われるブラスト処理は，ある程度の粗さを有するよう配慮する必要があると言える．なお，本研究で用いた3種類の表面粗さを有する基材の場合，表面粗さ(Ra, Rz)の増加に伴い，その表面積も増加する傾向にあったが，用いるブラスト条件(ショットの材質，処理条件など)によっては必ずしもその傾向にないことを考慮すると，基材表面形状の評価には，本研究で用いたように基材表面の凹凸形状を考慮に入れた表面積増加率を用いなければならないことを付記しておく．

今後の課題

本研究は，耐食性，耐摩耗性，耐熱性を主目的として実用されている溶射材を，耐疲労性という観点から，より積極的に構造部材として利用することを念頭に置き，より高い疲労特性を有する溶射材の実現を目指したものである．

本研究の範囲において，最も高い疲労強度を示したのはフュージング保持時間を0.5時間としたV-0.5h series(第2章)であったが，溶射皮膜性状という点からは高周波誘導加熱装置を用い，短時間(保持時間200秒)でフュージングを施したI-200s seriesが最も優れており，V-0.5h seriesを超える高疲労強度が期待されたものの，疲労負荷過程において皮膜のはく離が生じ，その高疲労強度実現は達成されなかった．その後，このはく離を抑制するためブラスト処理を施し，界面密着力を向上させたI-200s seriesを作製したが，表面粗さの大小にかかわらず同様にはく離を生じた(第3章)．結果，本研究の範囲内では，高周波誘導加熱装置を用いフュージングを施したI-200s seriesの優れた皮膜特性を反映した溶射材を実現することはできなかったが，高周波誘導加熱装置を用いたフュージングは，(i)著しく短時間で処理することが可能であること，(ii)試験片外周にコイルを設置することにより加熱が可能のため，理論的には溶射材の寸法に制限がないことを考慮すると，高周波誘導加熱装置によりフュージングを施し，且つ疲労負荷過程においてはく離を生じない溶射材の実現は，工業的にも非常に有用であると考えられる．この実現を今後の課題としたい．

参考文献

- [1] 上野和夫, 溶射, Vol.37, No.4, (2000), p.183-190
- [2] 馬込正勝, 溶射のおはなし, 日本規格協会, (1998), 9
- [3] 蓮井淳, 溶接技術, 6(1993), 98
- [4] 蓮井淳, 新版 溶射工学, 産報出版(1996)
- [5] S.Sampath and R.McCune, Thermal-Spray Processing of Materials, MRS BULLETIN, July2001.2.1
- [6] 福本, 高村, 梅本, 岡根, 溶接学会論文集, 8-4, (1990), 450
- [7] 北原, 岡根, 蓮井, 溶接学会誌, 41-8, (1972), 925
- [8] 福本, 瀧屋, 岡根, 溶接学会論文集, 6-1, (1988), 29
- [9] A.Ohmori et al., Proc.of ITSC'92, Orlando, May 28-June5, (1992), 201-206
- [10] 溶接技術, 6, (1993)
- [11] 森, 高温学会誌, 18 Supplement, (1992), 267
- [12] 寺本, 小野, 溶接技術, 9-4(1990), 44
- [13] I.K.Sokolov, Industrial Laboratory, 59-2(1993), 218-220
- [14] 本多, 小野ら, 溶接技術, 9-4(1990), 44
- [15] 鴨田秀一, 酒井昌宏, 田頭孝介, 宮腰康樹, 日本溶射協会誌, 26-2(1989), 34
- [16] 岸武勝彦, 恵良秀則, 馬場信次, 松本弘次, 溶射, 27-1(1990), 11.
- [17] 中村良三, 伊藤晋, 溶射, 28-1(1991), 39
- [18] 菅泰雄, ハルジャント, 溶射, 30-1(1993), 37
- [19] 仁平宜弘, 溶接学会誌, 63-4(1994), 37.

- [20] J.Lesage, Ph.Demarecaux, G.Mesmacque, Surface Modification Technologies VIII, The Insitute of Materials (1995), 713.
- [21] M.Mellai, P.Fauchais, A.Grimaud, VDI BERICHTE NR.1116(1995) 387.
- [22] J.Valli, J.Vac.Sci.Technol., A4(6), (1986), 3007.
- [23] J.W.Dini and H.R.Johnson, ASTM STP(1978), 306.
- [24] Han, W.Rybicki, E.F, Shadley,J.R. , Thermal Spray Technol., 2-3(1993), 235.
- [25] 丸山徹, 小林武, 溶射 Vol.39,No.4(2002), p.144-149
- [26] 鳥貫誠, 福本昌宏, 梅本実, 岡根功, 溶接学会講演概要 第45集(1989), 234
- [27] 村上裕昭, 原田弘司, 福本昌宏, 岡根功, 溶接学会講演概要 第51集(1992), 386
- [28] 村上裕昭, 福本昌宏, 岡根功, 原田弘司, 機械材料・材料加工技術講演論文集, (1993), 115
- [29] 福本昌宏, 村上裕昭, 岡根功, 溶射, Vol.31,No.3,(1994), pp.130-136
- [30] 福本昌宏, 村上裕昭, 岡根功, 原田弘司, 日本金属学会誌第59巻第1号(1995), 84
- [31] 天田重庚, 山田浩, 溶射, Vol.30,No.4(1993), p.155-162
- [32] Alaa A.Elmousri, Nilesh Patel, J.Adhesion Sci.Thchnol.,Vol.18, No5,597
- [33] 山本喜久治, 日本溶射協会講演論文集, 62nd(1995), 32.
- [34] J.Tvast, Proc.of 4th Int.synp.Envirion.Degrad.Mastr.Nucl.Power Syst.Water React. (1989), 9-24
- [35] 福田重久, 松原藍莊, 高雄善裕, 溶射, 27-4(1990), 11
- [36] 伊藤晋, 馬越幹男, 中村良三, 安恒真介, 溶射, 27-4(1990), 17
- [37] 古久保克巳, 冲幸男, 合田進, 溶射, 27-4(1990), pp.228-235
- [38] 児島慶亨, 大高清, 溶射, 28-2(1991), 19
- [39] 古久保克巳, 冲幸男, 合田進, 溶射, 29-3(1992), 29.
- [40] 相坂隆之, 坂元鉄兵, 溶接技術, 6(1993), 69
- [41] A.Karimi, Ch.Verdon, Surface and Coatings Technology, 65(1993), 493.
- [42] D.Z.Guo, F.L.Li, J.Y.Wang and J.S.Sun, Surface and Coatings Technology, 73

- (1995), 73.
- [43] D.Gilliland, F.Dos Santos Marques, F.Coen-Proisini, Surface Modification Technologies VIII, The Insitute of Materials(1995), 787.
- [44] BJORDAL M et al. , Surface and Coatings Technology,70(1995), 215
- [45] Takeda K et al. , Iron Steel Inst Jpn,33-9(1993), 976.
- [46] 山田勝弘, 小山正洋, 大塚隆夫, 遠山一廣, 寺島正春, 日立造船技報, 56-3(1995), 179
- [47] Peters J A et al. , Adv Therm Spray , Sci Technol(1995), 387
- [48] Takeuchi,S. Ito,M. Takeda,K. Surface and Coatings Technology, 43-44(1990), 426
- [49] Marit Bjordal, Einar Bardal, Trond Rogne and Tor Gunnar Eggen, Surface and Coatings Technology, 70(1995), 215
- [50] M.Takemoto and G.Ueno, Thermal Spray Technol.,2-1(1993), 257
- [51] 福本昌宏, 高村康雄, 梅本実, 岡根功, 溶接学会論文集8-4(1990), 14
- [52] M.P.Planche, B.Normand, H.Liao, G.Rannou and C.Coddet , Surface and Coatings Technology, 157-2(2002), 247-256.
- [53] S.Wirojanupatump, P.H.Shipway and D.G.McCartney, Wear, 249-9(2002), 829-837.
- [54] M.L.Ted Guo, Chun-Hsien Chiang and ChiY.A.Tsao, Materials Science and Engineering A,326-1(2002), 1-10.
- [55] 坂田一則, 内林哲夫, 小平一丸, 松原安宏, 溶射協会49回学術講演論文集(1989-5), p.71-76
- [56] 松原安宏, 小平一丸, 内林哲夫, 坂田一則, 溶射Vol.25,No.4 (1989), p.1570-1577
- [57] 坂田一則, 内林哲夫, 笹栗信也, 松原安宏, 溶射協会50回学術講演論文集(1989-11), p.132-136
- [58] 吉川嘉雄, 岩佐進一, 富田孝一, 福井県工業技術センター研究報告書, No.5 (1988), 249
- [59] 平本誠剛, 大峯恩, 森田毅, 高温学会誌, Vol.16, No.5, Page216
- [60] 武藤睦治, 坂本勲, 佐藤智, 機論, 56-523(1990), 507
- [61] J.H.Bulloch, Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 15(1991), 143
- [62] 鈴木秀人, 植木忠司, 福本昌宏, 機論, 57-537(1991), 1066

- [63] 屋良秀夫, 藤木大輔, 溶接学会論文集, 10-2(1992), 287
- [64] 菅野幹男, 佐竹忠昭, 来次浩之, 塚本正司, 高橋孝志, 日本セラミック協会学術論文誌, 100-11(1992), 1309.
- [65] 黄貞雄, 小川武史, 戸梶恵郎, 機論, 59-563(1993), 1663
- [66] 園屋啓嗣, 富沢幸雄, 北川正樹, 梶谷一郎, 材料, 42-480(1993), 1077
- [67] S.L.Evans, P.J.Gregson, Materials Letters, 16(1993), 270
- [68] 黄貞雄, 小川武史, 戸梶恵郎, 機論, 60-570(1994), 380
- [69] 黄貞雄, 小川武史, 戸梶恵郎, 江島敏雄, 小林圭史, 原田良夫, 材料, 45-8(1996), 927
- [70] 屋良秀夫, 生田明彦, 小武幸司, 材料と環境, 43(1994), 648
- [71] 田尻登志朗, 渡部正氣, 峪田宜明, 山本誠司, 溶射, 136-3(1999), 137-144.
- [72] R.T.R.McGrann, D.J.Greving, J.R.Shadley, E.F.Rybicki, T.L.Kruecke and B.E. Bodger, Surface and Coatings Technology, 108-109(1998), 59-64.
- [73] Margery E.Hoffman and Paul C.Hoffman, International Journal of Fatigue, 23(2002), 1-10
- [74] H.D.Steffens, J.Wilden, K.Nassenstein and S.Mobus, Advances Thermal Spray Science and Technology, 11-15 (1995),
- [75] Rhys-Jones, T.N.and T.P.Cvunningham, Surface and Coatings Technology, 42-1 (1990), 13
- [76] 平野哲也, 畠中俊和, 原田良夫, 木戸光夫, 日本機械学会講演論文集
- [77] K.Padilla, A.Velasques, J.A.Berrios, E.S.Puchi Cabrera, Surface and Coatings Technology, 150-3(2002), p.151
- [78] 小茂鳥潤, 屈寧双, 清水真佐男, 白井勝之, 機論, 62-604(1996), pp2687-2692
- [79] 竹下友之, 佐藤伸幸, 小茂鳥潤, 清水真佐男, 白井勝之, 溶射, 34-2(1997), 43
- [80] 竹下友之, 小茂鳥潤, 清水真佐男, 白井勝之, 日本機械学会通常総会講演会講演論文集, 75-2(1998), 544
- [81] 呉定錫, 李秉濬, 小茂鳥潤, 清水真佐男, 白井勝之, 機論(A), 67-656(2001), 155-162
- [82] 呉定錫, 小茂鳥潤, 清水真佐男, 溶射, 37-4(2000), 166-174

-
- [83] 吳定錫, 小茂鳥潤, 清水真佐男, 溶射, 38-2(2001), 65-72
- [84] Pierre Guiraldenq, 技術者の拡散入門, 共立出版(1984)
- [85] 日本溶射協会, 溶射技術ハンドブック(1998), 214, 新技術開発センター
- [86] 酒本義嗣, 続木茂, 清水真佐男, 国尾武, 機論, 47-424, A(1981), 1257-1265.
- [87] 村上敬宣, 金属疲労 微小欠陥と介在物の影響, 養賢堂, (1993).
- [88] G.R.Irwin : Analysis of Stresses and Strains Near the End of a Crack Traversing a Plate,
Trans. ASME, J. Appl. Mech., 24(1957) pp.361-364.
- [89] Y.Murakami : Editor-in-chief, STRESS INTENSITY FACTORS HANDBOOK, Vol.1 &
2, Pergamon Press(1987)

謝辞

本研究は、著者が慶應義塾大学理工学研究科に在学中、本塾理工学部 清水真佐男教授のもとで行ったものであり、同教授より賜った御指導・御鞭撻に対し、厚く御礼申し上げます。また、本論文を作成するにあたり、御査読と御助言を賜りましたことに対し、御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、日々貴重な時間を割いていただき、適切な御助言と御討論を頂いた本塾理工学部 小茂鳥潤助教授に厚く御礼申し上げます。また、本論文を作成するにあたり御査読を賜りましたことに対し、深く感謝いたします。

本塾理工学部 久納孝彦教授、本塾理工学部 菅泰雄教授、本塾理工学部 山田邦博教授には、本論文を作成するにあたり、御査読と貴重な御助言を賜りましたことに対し、厚く御礼申し上げます。

本研究において、溶射設備を御提供していただくと同時に、貴重な御意見を頂きました豊橋技術科学大学 福本昌宏教授に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、試験片加工、実験装置の製作等御協力・御助言を頂きました本塾理工学部機械工学実習室 中村忠義氏、五十嵐次郎氏、相原今朝雄氏に厚く御礼申し上げます。

また博士課程に在学する姿勢、取り組み方等、若輩者の私に親身に御指導下さった東北大学 岡部朋永助教授、徳島大学 米倉大介氏、高周波熱錬株式会社 深沢剣吾氏、金沢工業大学 野田淳二氏に深く感謝いたします。

本研究を遂行することができたのは、共同研究者である伊藤量平君(現 王子製紙株式会社)、牧田秀彦君(現 三菱重工株式会社)、修士2年 西森久宜君、修士2年 増田伸光君、学部4年 味岡秀恭君、学部4年 羽中田啓太君の熱心な御協力があつてこそと思っております。深く感謝いたします。

修士終了後、博士課程に進むことを決意した私を心から応援してくれた同輩 金森大輔君(現 キヤノン株式会社)、澁谷昌彦君(現 NECフィールディング株式会社)、高田素樹君(現 株

式会社資生堂), 永田仁君(現 東レ株式会社), 前田澄満君(現 株式会社日立製作所). あなたたちとともに切磋琢磨した修士時代の経験が, 博士課程に進みさらなる研究活動を続けていく原動力になりました. 深く感謝いたします.

また, 私が研究室に所属した6年間, 時には楽しく, 時には厳しく共に励んだ多くの清水研究室・小茂鳥研究室の先輩・後輩方に心から感謝いたします.

最後に, 高校卒業後実家を離れ9年間, 常に「自分のやりたい事をやれ」と静かに見守り続けてくれた両親. 長きに渡り, 何不自由なく学業に専念できる環境を作っていただいたことに, 心から感謝しております.

2004年12月9日 研究室にて

本論文に関する原著論文

- (1) 曙紘之, 伊藤量平, 福本昌宏, 小茂鳥潤, 清水真佐男, “自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼす再溶融処理時間の影響”, 日本機械学会論文集(A編), Vol. 70, No. 694, pp.843-849, (2004).
- (2) 曙紘之, 牧田秀彦, 小茂鳥潤, 清水真佐男, 福本昌宏, “自溶合金溶射部材の疲労強度に及ぼす基材表面粗さの影響”, 日本機械学会論文集(A編), 掲載決定
- (3) 曙紘之, 西森久宜, 小茂鳥潤, 清水真佐男, “自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼす皮膜厚さの影響”, 溶射, 掲載決定.

本論文に関する国際発表

- (1) Akebono, H.*, Fukumoto, M., Komotori, J. and Shimizu, M., “The Effect of Fusing Time on Fatigue Properties of Thermally Sprayed Steel with Ni-based Self-fluxing Alloy”, 12th International Conference on Experimental Mechanics (ICEM12, Bari, Italy), Hotel Villa Romanazzi Carducci, (2004). CD-ROM
- (2) Akebono, H.*, Komotori, J., Shimizu, M. and Fukumoto, M., “Effect of Surface Roughness of Substrate on Fatigue Strength of Thermally Sprayed Steel with Self-fluxing Alloy”, to be presented at 11th International Conference on Fracture (ICF11, Turin, Italy), (2005).
- (3) Nishimori, H.*, Akebono, H., Komotori, J. and Shimizu, M., “Effect of Size of Coating Defect on Fatigue Properties of Steel Thermally Sprayed with Ni-Based Self-Fluxing Alloy”, to be presented at 11th International Conference on Fracture (ICF11, Turin, Italy), (2005).

本論文に関する国内発表

- (1) 曙紘之*, 伊藤量平, 清水真佐男, 福本昌宏, “自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼす拡散層の影響”, 日本機械学会2003年年次大会 (日本機械学会, 徳島, 2003), Vol.6, pp. 157-158.
- (2) 曙紘之*, 牧田秀彦, 福本昌宏, 清水真佐男, “自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼす基材表面粗さの影響” 日本機械学会2004年年次大会 (日本機械学会, 北海道, 2004), Vol.1, pp. 157-158.

- (3) 伊藤量平*, 曙紘之, 小茂鳥潤, 清水真佐男, 福本昌宏, “異なる界面密着強度を有する溶射部材の疲労特性に及ぼす界面拡散層の影響”, M&M2002日本機械学会材料力学部門講演会, (日本機械学会, 山口, 2002), pp. 703-704.
- (4) 増田伸光*, 曙紘之, 福本昌宏, 清水真佐男, “自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼす再溶融処理時間の影響”, 日本機械学会2003年年次大会 (日本機械学会, 徳島, 2003), Vol.6, pp. 155-156.
- (5) 牧田秀彦*, 曙紘之, 福本昌宏, 清水真佐男, “自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼす表面形状の影響”, 日本機械学会2003年年次大会 (日本機械学会, 徳島, 2003), Vol.6, pp. 161-162.
- (6) 西森久宜*, 曙紘之, 清水真佐男, “Ni基自溶合金溶射材の疲労特性に及ぼす欠陥寸法及び皮膜厚さの影響” 日本機械学会2004年年次大会 (日本機械学会, 北海道, 2004), Vol.1, pp. 141-142.
- (7) 増田伸光*, 曙紘之, 牧田秀彦, 福本昌宏, 清水真佐男, “Ni基自溶合金溶射部材の疲労特性に及ぼす再溶融処理方法の影響” 日本機械学会2004年年次大会 (日本機械学会, 北海道, 2004), Vol.1, pp. 143-144.

付 録 A

Ni基自溶合金の偏析のメカニズムについて以下に述べる。

まず，TableA-1のような組成をもつNi基自溶合金を完全溶融した状態から凝固させた際の冷却曲線をFig.A-1に示す．同図は，マトリックスに溶解しきれない元素が化合物として晶出する温度と時間の関係を表している．本研究ではフュージングを1010 で施した．そのため同図より1010 以上の温度において結晶を形成するCrB, Cr₇C₃, [Ni]の3相の結晶が処理を施している間に形成される．またフュージング保持時間が長いほど上記3相の結晶は大きく成長する．この結果は，第2章で述べた観察結果と同様の結果であり，長時間フュージングを施すことにより皮膜中にCr化合物の偏析が生じるという結果と一致する．その後，1010 以下の温度ではNi中のB, Siが共晶として晶出するが，フュージング後の炉冷による温度低下は各シリーズにおいて共通のため，炉冷中に晶出する結晶の大きさにおいては差が生じなかったこともわかる．さらに晶出する組織の微小硬さをTableA-2に示す．同表から，皮膜内に偏析するCr化合物 (CrB, Cr₇C₃) は非常に硬度の高い組織であることがわかる．つまりフュージング過程において，マトリックス中から硬度の高いCr化合物が晶出していくため，マトリックス(Ni)の硬さが低下していくと考えられる．

TableA-1 Composition of Ni-based self-fluxing alloy powder [85]

| Ni | Cr | B | Si | Fe | C | Cu | Mo |
|------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Bal. | 17 | 3.3 | 4.2 | 4.0 | 0.9 | 3.0 | 2.0 |

(wt,%)

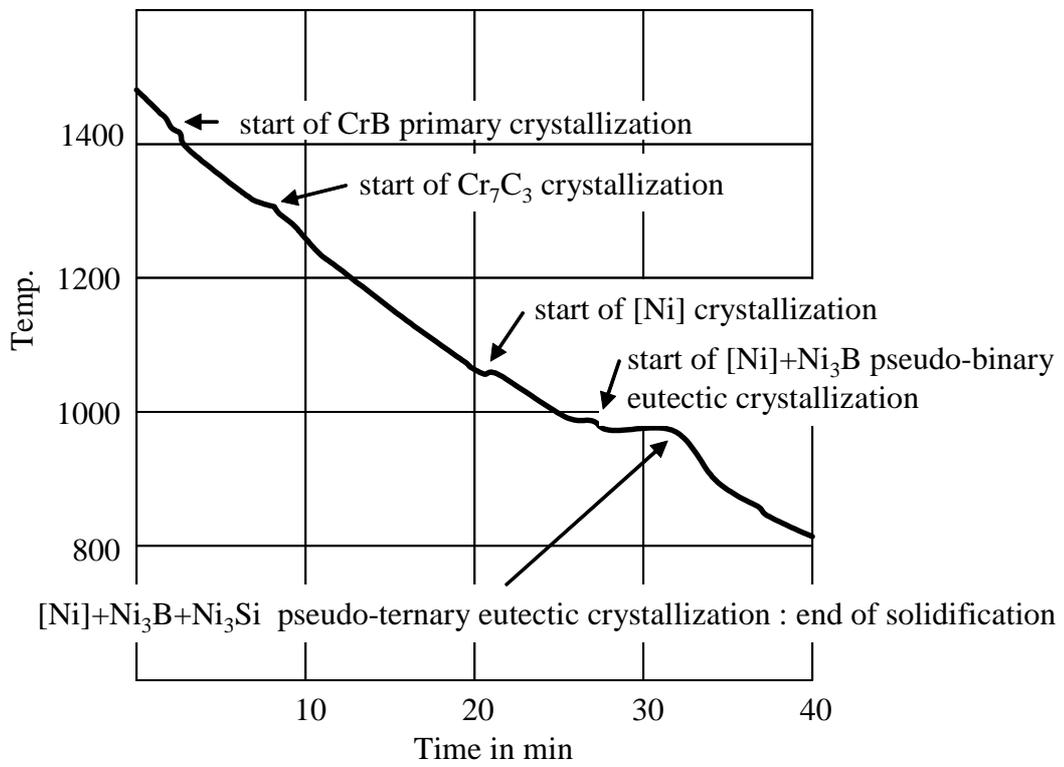


Fig.A-1 Cooling curve of Ni-based self-fluxing alloy powder [85]

TableA-2 Vickers hardness of sprayed coating [85]

| CrB | Cr ₇ C ₃ | (Ni) | (Ni)+Ni ₃ B | Ni ₃ B+Ni ₃ Si |
|------|--------------------------------|-----------|------------------------|--------------------------------------|
| 2300 | 1650 | 200 ~ 500 | 650 | 880 |

(HV)

付 録 B

以下，村上らの提案した疲労強度評価式について詳細に述べる[87]．

き裂 (Crack) は孔や切欠きと異なり先端は鋭く，切欠き半径 ρ は0である．だ円孔が扁平になった極限をき裂と考え，だ円の応力集中式をき裂の応力集中の計算に適用すると，応力集中係数はき裂の長さや種類に無関係に無限大になる．したがって，き裂の場合には最大応力を応力集中の程度の大小として比較することは適当でないことになる．

この難点をき裂先端の近傍の応力分布にの特徴に注目することによって解決する考えが1950年代後半に提案された [88]．その理論によれば，き裂先端の応力はき裂先端からの距離 r の平方根 \sqrt{r} に反比例する特異性 (Singularity) を有する．この特異性を示す応力場の強さの程度を表すものが応力拡大係数(Stress intensity factor)である．

Fig.B-1に示すような遠方で y 方向に一様応力 σ_0 を受ける広い板に x 方向の長さ $2a$ のき裂が存在するとき，き裂先端付近の応力分布を規定する応力拡大係数 K_I は次のようになる．

$$K_I = \sigma_0 \sqrt{\pi a} \quad \dots \dots (B-1)$$

この K_I を用いると，き裂先端近傍の x 軸上の垂直応力 σ_y は次式で近似できる．

$$\sigma_y = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \quad \dots \dots (B-2)$$

Fig.B-1のようなき裂に対する応力拡大係数は開口型，またはモードI型の応力拡大係数といい添字Iを付ける．き裂に対してせん断負荷が作用するときは，せん断型 K_{II} (モードII)，面外せん断型 K_{III} (モードIII)を定義する．

応力集中部からいったんき裂が発生すると，問題は孔や切欠きの応力集中の問題というより，き裂の力学問題としてとらえなければならない．したがって，種々のき裂の種々の境界条件下での応力拡大係数が強度評価を行う際に必要となる．現在では，応力拡大係数

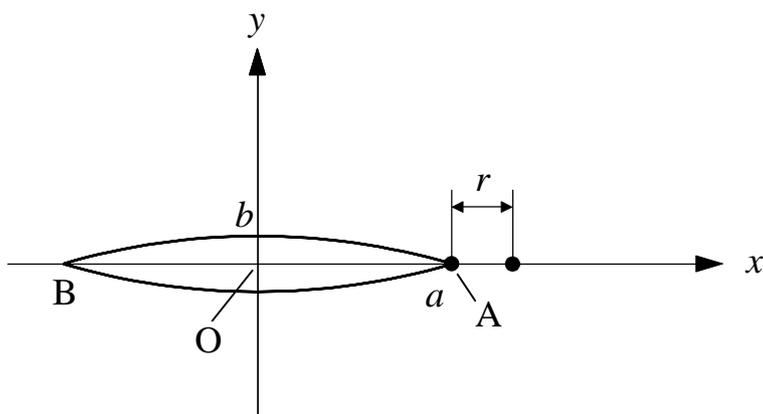


Fig.B-1 Crack of 3 dimensions (length = 2a)

に関する多くの資料がハンドブック [89] にまとめられているが、村上らは形状が不特定な3次元き裂の K_I のき裂前縁での最大値 $K_{I_{max}}$ を近似的に表すために提案された次式を利用している。

Fig.B-2に示すような表面き裂 (その面積をarea) の場合のき裂前縁の K_I の最大値 $K_{I_{max}}$ の近似式は次のようになる。

$$K_{I_{max}} = 0.65\sigma_0\sqrt{\pi\sqrt{area}} \quad \dots\dots (B-3)$$

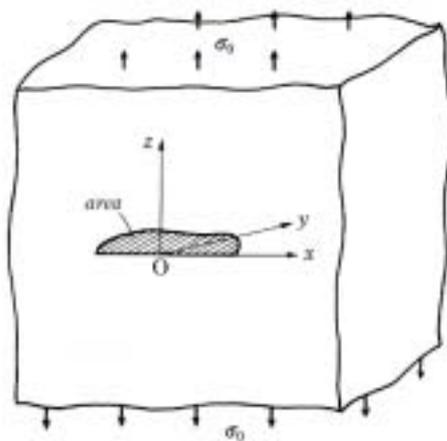


Fig.B-2 Stress intensity factor of 3 dimensional surface crack in optional form

また，村上らは ΔK_{th} と欠陥の幾何学的パラメータ \sqrt{area} との関係について以下のよう
に述べている．

Fig.B-3は種々の材料の回転曲げまたは引張圧縮疲労強度の実験結果を \sqrt{area} をパラ
メータにして整理したものであり，縦軸の ΔK_{th} の値は式(B-3)の σ_0 に $2\sigma_w$ を代入して計算し
たものである．図中のアルファベットはTableB-1中の材料を示す．

Fig.B-3より， $\sqrt{area} < 1000\mu\text{m}$ の領域では ΔK_{th} と \sqrt{area} の関係は近似的に直線関係にあ
り，材質に無関係に次式が成立することがわかる．

$$\Delta K_{th} \propto (\sqrt{area})^{1/3} \quad \dots \dots (B-4)$$

また，TableB-1に示されているHVと ΔK_{th} の関係に注目すると，その傾向は必ずしも単純
な $\Delta K_{th} \propto HV$ の成立を表してはいない．切欠きや欠陥をもつ試験片の疲労強度がHVに単純
に比例しないことは経験的によく知られている．この現象は疲労強度において発生したき
裂の停留しやすさの程度が材質の硬度と関係していることを示唆している．すなわち，軟
らかい材質ではき裂が停留しやすく，硬さが上昇するほど停留現象は極めて狭い応力範囲
でしか起こらず，停留き裂も短い傾向がみられる．したがって， ΔK_{th} の予測にこの傾向を
考慮に入れるには， $\Delta K_{th} \propto HV$ や $\Delta K_{th} \propto HV^n$ の形は適当ではなく，むしろ軟らかい材料と硬
い材料のこのような違いを定量的に表現するには次の形が適当かつ単純であること提案し
ている．

$$\Delta K_{th} \propto (HV + C)^{1/3} \quad \dots \dots (B-5)$$

C : 材質に無関係な定数

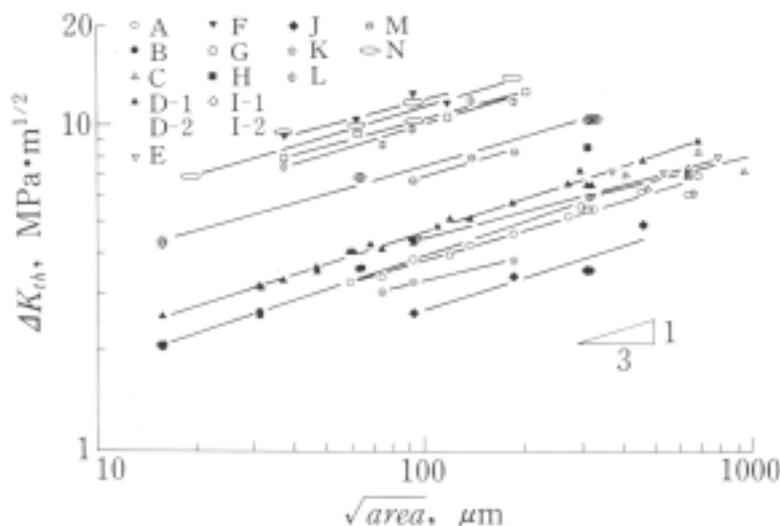


Fig.B-3 Relationship between ΔK_{th} and \sqrt{area} of micro-defect and micro-crack

TableB-1 Variety of HV and defect of considered materials

| 材料 | HV | 欠陥 | 材料 | HV | 欠陥 |
|---------------|-----|-----------|--------------------|-----|---------------------|
| A : S10C | 120 | 切欠き 穴 | H : S50C(T) | 319 | 切欠き |
| B : S30C | 153 | 切欠き | I-1 : S50C(T) | 378 | 切欠き |
| C : S35C | 160 | 切欠き 穴 | I-2 : S50C(T) | 375 | 切欠き |
| D-1 : S45C(A) | 180 | 切欠き | J : 7:3黄銅 | 70 | 切欠き 穴 |
| D-2 : S45C(A) | 170 | 穴 | K : アルミ合金(2017-T4) | 114 | 穴 |
| E : S50C(A) | 177 | 切欠き き裂 | L : ステンレス鋼(SUS603) | 355 | 穴 |
| F : S45C(Q) | 650 | 穴 | M : ステンレス鋼(YUS170) | 244 | 穴 |
| G : S45C(T) | 520 | 穴 | N : マルエージング鋼 | 720 | ピッカース 圧痕, 穴, 切欠き |

ここで、式(B-4)と式(B-5)を合わせて考慮した場合、次式が予想される。

$$\Delta K_{th} = C_1(HV + C_2)(\sqrt{area})^{1/3} \quad \dots \dots (B-6)$$

C_1, C_2 : 材質に無関係な定数

C_1, C_2 をFig.B-3の実験結果について最小二乗法を適用して決定すると、式(B-6)は次のようになる。

$$\Delta K_{th} = 3.3 \times 10^{-3}(HV + 120)(\sqrt{area})^{1/3} \quad \dots \dots (B-7)$$

$$\Delta K_{th} : \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$$

$$\sqrt{area} : \mu\text{m}$$

$$HV : \text{kgf/mm}^2$$

Fig.B-4は式(B-7)と実験値を比較したものである。HV=70~720の広い範囲の多くの実験結果が式(B-7)によって驚くほどきれいに統一的に整理されることがわかる。

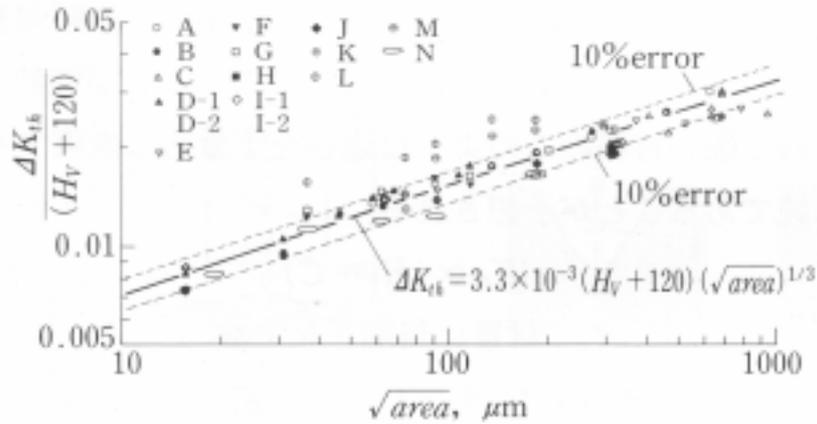


Fig.B-4 Relationship between $\Delta K_{th}/(HV+120)$ and \sqrt{area}

以上より、数値的に算出された式 (B-3) と、経験的に導かれた式 (B-7) を組み合わせると、疲労強度 σ_w を求める式として次式が得られる。

$$\sigma_w = \frac{1.43(HV+120)}{(\sqrt{area})^{1/6}} \dots\dots (B-8)$$

- σ_w : MPa
- \sqrt{area} : μm
- HV : kgf/mm^2

以上のようにして導かれた式 (B-8) は、「材質を材料する量としてビッカース硬さ HV 」, 「欠陥やき裂の寸法と形状を代表する量として欠陥やき裂を最大主応力方向に投影した投影面積の平方根 \sqrt{area} 」という2つの基本的な量だけから、その部材の疲労強度を予測することのできる疲労強度評価式である。