WC-NiCr 溶射皮膜の硬さと耐摩耗性に及ぼす 熱処理の影響†

岡田 亮二* 山田 雅之**

*株式会社日立製作所 機械研究所

**株式会社日立製作所 土浦工場

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 7 (1994), pp. 763-767

Effect of Heat Treatment on Hardness and Wear Resistance of WC-NiCr Sprayed Coatings

Ryoji Okada* and Masayuki Yamada**

*Mechanical Engineering Research Lab., Hitachi, Ltd., Ibaraki

**Tsuchiura Works, Hitachi, Ltd., Ibaraki

The effect of heat treatment on hardness and wear resistance of WC-27%NiCr sprayed coating on SUS403 made by High Velocity Oxygen Fuel Spraying (HVOF) has been studied to improve abrasive wear resistance.

Specimens were heated to either 573, 673 and 773 K and held at those temperature for various times, up to 45 h. The change in micro-vickers hardness (load 2.94 N) after heat treatment was measured after the samples cooled to room temperature. The wear rate of the specimens against α -SiC with the plane-on-plane contact pressure of 0.196 MPa, in water suspending 9 mass% silica powder were measured by a sliding velocity of 0.5 m/s.

The results obtained are as follows:

- (1) Heat treatment increased the hardness of WC-27%NiCr sprayed coatings.
- (2) The increase of the hardness due to heat treatment was dependent on the void decreasing of the sprayed coatings.
- (3) The wear rate of the heated WC-27%NiCr sprayed coatings in water suspending silica powder became triple increment against that of the coating before heating.

(Received January 19, 1994)

Keywords: sprayed coating, wear resistance, heat treatment, hardening

I. 緒 言

溶射法は耐摩耗性、耐食性の改良方法として広く用いられている表面改質方法の一つである。その中で耐摩耗性の向上を目的としたサーメット系、特に WC 系溶射皮膜において、高速フレイム溶射法を用いて皮膜硬さの増大、耐摩耗性の向上が図られてきた⁽¹⁾。しかし、膜質の改良を目的としてきたが、WC 系溶射皮膜は同組成の焼結体に比べ低硬度を示し、皮膜硬さに依存するアブレシブ摩耗での耐摩耗性が劣ることが報告されている⁽²⁾。この理由として大気中で溶射する場合、WC 粒子と金属粒子(以後、バインダと表記)が飛行中、表面に酸化膜を形成するため、基板上に堆積した際に個々の堆積粒子間の相互作用が弱くなり、その結果、皮膜硬さ、耐摩耗性が低下すると考えられている⁽³⁾。

本研究では、WC-NiCr 溶射皮膜の耐摩耗性を向上させるため、溶射後、被覆物全体を加熱して WC 粒子とバインダ間の結合力の向上を図った。その結果、特定条件の熱処理によって

† 1992年10月日本金属学会秋期大会において発表

WC-NiCr 溶射皮膜の硬さが増し、耐摩耗性が改善されることを見出した⁽²⁾。本論文では、熱処理による WC-NiCr 溶射皮膜の硬化現象とその機構、および耐摩耗性の改善結果について報告する。

II. 実 験 方 法

1. 供試材料

溶射粉末には、組成が WC-7 mass%Ni-20 mass%Cr(以後、WC-27%NiCr と表記する)、平均粒径 5 μ m の焼結粉碎粉を用いた。X 線回折では WC, Ni, Cr だけであり、クロム炭化物は認められない。溶射は高速フレイム溶射(High Velocity Oxygen Fuel Spraying, 以後 HVOF と表記する)を用い、SUS403 基板上に形成した。溶射条件を Table 1 に示す。

2. 硬さ測定

硬さ測定では同一試験片を大気中、電気炉で加熱し、所定時間ごとに取りだして室温まで冷却した後、溶射皮膜の断面をマイクロピッカース硬度計で測定した。皮膜の平均硬さを測定す

Table 1 Conditions for spraying.

Oxygen gas pressure	0.49~0.64 MPa
Fuel gas	70% C_2H_2 -30% C_3H_6
Fuel gas pressure	0.39~0.49 MPa
Powder carrier gas	N_2
Spraying distance	200 mm

Table 2 Conditions for heat treatment and hardness test.

Heating temperatures	573 K, 673 K, 773 K
Heating time	1.5~45 h
Hardness test	Micro vickers hardness test (Load 2.94 N)
Temperature at hardness test	Room temperature

Table 3 Wear test condition.

Contact	plane-on-plane
Sliding velocity	0.5 m/s
Sliding distance	$5\sim7\times 10^3$ m
Pressure	0.196 MPa (2 kg/cm ²)
Environment	Water containing 9 mass%-Silica Powder at 20°C

Table 4 Wear test sample specifications.

No.	Ring				Plate
	Composition	Base	Heat treatment	Hardness	
1	WC-27 mass%NiCr	SUS403	673 K-20 h	Hv1060	α -SiC
2	WC-27 mass%NiCr	SUS403	—	828	
3	WC-12 mass%Co solid	—	—	1317	

るため、測定荷重は圧痕中に数10の WC 粒子を含む 2.94 N とし、約20~30点を測定して平均値を求めた。加熱温度は 573, 673, 773 K, 加熱時間は積算で 1.5~45 h とした。加熱条件、硬さ測定条件をまとめて **Table 2** に示す。

3. 摩耗試験

(1) 試験機

摩耗試験機の概略を **Fig. 1** に示す。摩耗試験機は駆動用モータ、試験片ホルダ、試験片容器、静荷重用錘からなり、片あたりを防止するために試験片容器の底部には球面座を設けた。球面座、回り止めを介して試験片容器と連結された台座は、軸に対し回転自由となっており、台座から伝えられたトルクをロードセルで測定し、摩擦係数を算出した。

(2) 試験条件

本研究では、WC-NiCr 溶射皮膜のアブレシブ摩耗状態での耐摩耗性改良を目的としており、具体的用途としては土砂を含む排水中で動作する軸受、スリーブを検討している。そのため摩耗試験では、摩耗雰囲気、荷重、周速、相手材料等は軸受の構成、動作条件を念頭において決定した。

試験条件は面圧を 0.196 MPa (2 kg/cm²)、周速を 0.5 m/s

Fig. 1 Schematic diagram of the wear tester.

Fig. 2 Schematic diagram of specimens for the wear test.

とし、土砂を含む排水を模擬するために珪砂 6 号を 9 mass% 加えた水道水中で摺動させた。さらに、摺動によって珪砂が破碎、球状化され摩耗に対する条件が変化することを防ぐため、3600 m 摺動するごとに新たな珪砂、水道水と交換した。試験条件を **Table 3** にまとめる。

摩耗試験は平面同志を摺り合わせる方式で行った。試験片形状を **Fig. 2** に示す。回転側が外形 25 mm、内径 16 mm のリング形状、固定側が 26 mm×26 mm、厚み 2 mm の板状とし、両試験片とも摺動面は 0.2 S 仕上げとした。回転側試験片は、摺動面に、土砂がかみ込みやすいように放電加工で幅 2 mm、深さ 1 mm の溝を形成した。

回転側試験片は SUS403 で製作したリングの摺動面に WC-27%NiCr 溶射皮膜を被覆し、硬さ測定結果を基に熱処理を施した試験片と未処理の試験片を用い、固定側試験片は軸受材料として有望である α -SiC を用いた。摩耗試験に用いた材料組合せを **Table 4** にまとめる。

上記の摩耗試験では、水中での SiC の摺動特性が良好であるため、摩耗係数はすべての試験片組合せで 0.1 以下であり、材料間に顕著な差は認められなかった。したがって、評価項目は摩耗量に限り、面圧、摺動距離で除した比摩耗量として評価した。なお、摩耗量は、試験中のリングの厚みを 6 点で測定し、その平均値の変化量を用いた。

III. 実験結果および考察

1. 加熱による溶射膜の硬さ変化

各種温度で加熱した WC-27%NiCr 溶射皮膜の硬さの変化を Fig. 3 に示す。皮膜硬さは加熱時間とともに増加する。773 K では約 10 h で収束するが、673, 573 K では、40 h 以上でも増加傾向にある。

未処理、および 673 K で加熱した溶射皮膜断面の SEM 観察結果、および硬さを Fig. 4 に示す。溶射皮膜断面には、WC 粒子間、あるいはバインダ中にボイドが多数認められる (図中矢印で示す)。これらのボイドは、溶射皮膜形成時に大気を巻き込み、膜内部に取り込んだために生じたものであり、WC 粒子とバインダ粒子間の弱い結合状態を示すものと考えられる。Fig. 4 の各組織を比較すると、ボイド量は加熱によって減少する傾向が認められる。

溶射皮膜断面におけるボイド量を、画像処理によって定量化した。ボイド形状を明確化するため鏡面研磨した溶射皮膜断面の光学写真を用い、画像処理装置(ニコレ製ルーゼクスⅡ)によってボイドの分布、面積率を求めた。なお、溶射皮膜断面

Fig. 3 Change in hardness of WC-27%NiCr sprayed coatings during heating time.

の研磨時に WC 粒子が脱落してボイドを形成することを防ぐため、研磨粒子、研磨速度を変えた方法を比較検討した上で、ダイヤモンドペーストを用いた手研磨とした。

673 K で加熱した場合の、加熱時間とボイド面積率(S)の平均値との関係を Fig. 5 に示す。ボイド面積率 S は 10 h 以上で減少し始め、以後放物線的に減少し、Fig. 3 に示した溶射皮膜の硬さの変化にほぼ対応する。

2. 加熱による溶射皮膜の硬化機構

(1) 結晶構造変化の影響

加熱によって溶射皮膜内の Cr が炭化物を形成、もしくは炭化物組成を変化させ、皮膜硬さを変化させる可能性があるため、未処理、673 K × 5, 10, 15, 30 h 加熱の試験片について皮膜の結晶構造変化を X 線回折(理学電機製 RAD-B)を用いて測定した。

Fig. 6 に未処理と 15, 30 h 加熱の結果を示す。図中に Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 、 WO_3 の最強回折を各々○, ●, ▽で示す。未処理の溶射皮膜には粉末時には認められなかった Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 が存在し、30 h 加熱の溶射皮膜には WO_3 が存在する。したがって、 Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 は溶射時に、 WO_3 は熱処理中に生じたと考えられる。

未処理と加熱済の試験片、および加熱時間によって Cr_3C_2 と Cr_7C_3 の回折強度(相対値)に差は認められない。673 K 加熱によって Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 の生成は生じないと考えられる。したがって、Fig. 3 に示した溶射皮膜の硬さの変化は、加熱による溶射皮膜の結晶構造変化が影響したとは考えられない。なお、 Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 は Cr と溶射材料中の Free C とが反応して生成したと考えられるが、溶射材料中の Free C の存在は現在のところ明確になってはいない。

(2) ボイドの影響

Fig. 3, 5 に示すように、加熱によるボイドの減少と溶射皮膜の硬化との間には相関が認められる。以下、皮膜の硬さとボイドとの相関を考察する。Gensamer ら⁽⁴⁾によれば、硬軟 2 相からなる合金の硬さ、引張強さ、降伏応力などの強さは、硬質

Fig. 4 SEM micrograph of WC-27%NiCr sprayed coatings (cross-section).

Fig. 5 Change in percentage of void S with heating time.

相の平均間隔距離の対数値に比例する。さらに Gurland と Bardzil⁽⁶⁾は、WC-Co 焼結体について硬さと WC 粒子の平均粒子間距離との関係を調べ、Gensamer の理論に適合することを確認した。Gensamer, Gurland⁽⁴⁾⁽⁵⁾らの検討結果に従えば、WC 焼結体の硬さは、次式で示せる。

$$H_s = C_1 - C_2 \ln(L) \quad (1)$$

ここで、 H_s は WC 焼結体の硬さ、 L は WC 粒子の平均粒子間距離、 C_1 , C_2 は定数である。

硬軟 2 相からなる合金の硬さは、硬質相の破壊が生じないかと仮定すれば、外力によって母相中の硬質相が移動するかどうかによって決定されると考えられる。上記のごとく WC 焼結体の場合、WC 粒子の移動に必要とする力は、WC 粒子の平均粒子間距離(体積分率)と母相、すなわち Co 自体の強度に依存する。

以上の考察に従い、WC-27%NiCr 溶射皮膜の硬さに及ぼすボイドの影響を以下のごとく仮定する。Gurland と Bardzil⁽⁵⁾

の検討した WC 焼結体と異なり、溶射皮膜の場合膜内にボイドを含むため、WC 粒子とバインダとの結合が完全ではなく、さらにバインダ自体の強度が低くなる。したがって溶射皮膜内において WC 粒子が移動する場合、WC 粒子の平均粒子間距離以外に WC 粒子とバインダとの結合力が影響すると考えられ、WC-27%NiCr 溶射皮膜の硬さを次式のごとく仮定する。

$$H_f = C_1 - C_2 \ln(L \cdot f_0/f) \quad (2)$$

ここで、 H_f は WC-27%NiCr 溶射皮膜の硬さ、 f_0 は焼結体における WC 粒子とバインダとの結合力、 f は溶射皮膜における WC 粒子とバインダとの結合力である。

さらに、溶射皮膜における WC 粒子とバインダとの結合力は、ボイド率を S とする場合、 $(1-S)$ に比例すると仮定する。

$$f = f_0(1-S) \quad (3)$$

したがって、式(1), (2), (3)より H_f は、

$$H_f = H_s + C_2 \ln(1-S) \quad (4)$$

と示せる。

Fig. 7 に、各種温度で処理した溶射皮膜の硬さ H_f と、硬さ測定部のボイド面積率 S との関係を $\ln(1-S)$ で整理し、さらに参考として WC-25%NiCr 焼結体の硬さ(約1100, 図中●印)を加えて示す。同結果を最小自乗法で近似した結果を下式に示す。

$$H_f = 1078 + 2243 \ln(1-S) \quad (5)$$

各データはばらつきはあるもののほぼ直線上にあり、焼結体の硬さも近似式(5)から算出される値とほぼ一致する。

3. 溶射皮膜の耐摩耗性に及ぼす加熱の影響

摩耗試験結果を Fig. 8 に示す。摺動距離とともにほぼ一次的に摩耗量が増加する未処理の WC-27%NiCr 溶射皮膜に比較し、熱処理済み WC-27%NiCr 溶射皮膜は摺動初期を除き摩耗量は極めて小さい。初期摩耗を除いた定常摩耗の摩耗量変化から、下式を用いて比摩耗量を算出し、Fig. 9 に示す。

$$WR = WL/SD \cdot L \quad (6)$$

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of WC-NiCr sprayed coatings.

Fig. 7 Relation between $\ln(1-S)$ and hardness of WC-27%NiCr sprayed coatings.

Fig. 8 Wear loss with sliding distance.

Fig. 9 Wear rates.

ここで、 WR は比摩耗量、 WL は摩耗量、 SD は摺動距離、 L は面圧である。

Fig. 9 に示すように、熱処理によって皮膜硬さの増した WC-27%NiCr 溶射皮膜は、未処理状態に比べ約 3 倍の耐摩耗性を示す。各試験片および参考として摩耗試験に加えた WC-12%Co 焼結体の硬さと比摩耗量との関係を Fig. 10 に示す。比摩耗量は硬さの増加とともに指数関数的に減少し、珪砂 6 号の成分である SiO_2 の硬さ $Hv1000$ を境に比摩耗量が変化する。

Fig. 10 Relation between wear rate and hardness.

る。すなわち、アプレシブ摩耗における比摩耗量は、研磨粒子の硬さ H_p と皮膜硬さ H_f との相互関係で決まり⁽⁶⁾、摩耗状態は以下のように分類できる。

$H_f < H_p$: 高摩耗領域

$H_f > H_p$: 低摩耗領域

本研究の具体的用途である軸受の動作する排水における主な研磨粒子は SiO_2 であり、その硬さは約 $Hv1000$ である。したがって、本論文に示した熱処理を施し、皮膜硬さを $Hv1000$ 以上としておけば、WC-27%NiCr 溶射皮膜の耐摩耗性は十分に保たれると考えられる。

IV. 結 言

WC 系溶射皮膜のアプレシブ摩耗状態での耐摩耗性改良を目的として、熱処理による WC-27%NiCr 溶射皮膜の硬さの変化を測定し、以下の結論を得た。

(1) 溶射皮膜を加熱すると皮膜硬さが増す。

(2) 熱処理による溶射皮膜の硬さ H_f の増加は膜内のポイド面積率 S に依存し、実験式

$$H_f = 1078 + 2243 \ln(1-S)$$

で記述できる。

さらに、 SiC との組合せによる土砂水中での摩耗試験を行い、以下の結論を得た。

(3) 熱処理済みの WC-27%NiCr 溶射皮膜は、未処理状態に比較し約 3 倍の耐摩耗性を示す。

文 献

- (1) K. V. Rao, D. A. Somerville and D. A. Lee: 11th ITSC, (1987), 873.
- (2) 岡田亮二: 日本金属学会秋期大会講演概要集, (1992), 626.
- (3) 河野伸彦: WELTEC, 3(1985), 734.
- (4) M. Gensamer, E. B. Pearsall and G. V. Smith: Tr. ASM, 28(1940), 380.
- (5) J. Gurland and P. Bardzil: J. Metals, 7(1955), 311.
- (6) H. Czichos: Tribology, Elsevier Scientific Pub. Com., (1978).