高速フレイム溶射皮膜(WC-27 mass%NiCr) 特性に及ぼす熱処理の影響

岡 田 亮 二

株式会社日立製作所機械研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61 No. 7 (1997), pp. 625-628

Effect of Heat Treatment on Characteristics of High Velocity Oxygen-Fuel Flame Sprayed Coatings (WC-27 mass%NiCr)

Ryoji Okada

Mechanical Research Laboratory, Hitachi Ltd., Tsuchiura 300

The effect of heat treatment on the characteristics of WC-27 mass%NiCr sprayed coatings on 13%Cr steel made by the High Velocity Oxygen-Fuel Flame Spraying (HVOF) was studied. Specimens were heated to 673 K and held at 5, 10, 20 and 30 h in air. Corrosion resistance was measured by a salt-spray test (CASS test) and strength was measured by a three-point bend test. The results obtained were as follows: (1) Corrosion resistance increased with heating time. This increase is dependent on the surface void ratio of the sprayed coatings which decreases as the temperature increases. (2) The three-point bending strength decreases at 5 h heating, and increases again with continued heating. The initial decrease at 5 h heating was due to release of compressive stress in the coatings, and the increase afterwards was due to the surface void ratio decreasing.

(Received February 24, 1997)

Keywords: sprayed coating, high velocity oxygen fuel spraying, heat treatment, corrosion resistance, three-point bending strength

I. 緒 言

溶射法は耐摩耗性、耐食性の改良に広く用いられている表面処理法である。近年溶射技術の向上によって皮膜特性の向上が図られ、水環境など利用範囲が拡大し、使用条件も過酷化しつつある⁽¹⁾。特にサーメットは、高速フレイム溶射法(High Velocity Oxygen-Fuel Flame Spraying, 以後HVOF法と略記する)の開発によって皮膜の緻密化が図られ、耐摩耗性、耐食性の向上が図られている。しかしながらそれでも溶射法は半熔融状態の金属微粒子とセラミック粒子を高速で吹き付けて皮膜を形成するため、原理的に皮膜内の気孔を完全に除去することは極めて困難である。また基板に堆積するまでの間に生じた酸化皮膜によって、個々の粒子間の結合力が弱くなり、気孔とともに皮膜硬さ、耐摩耗性、耐食性を低下させる一因となっている⁽²⁾。

筆者らはHVOF法によるWC-NiCr溶射膜を、水環境で使用する摺動部材に応用すべくいくつかの検討を行ってきた。すでにWC粒子と金属粒子との結合力を増すことを狙いとして、溶射皮膜被覆後の熱処理が皮膜硬さおよび耐摩耗性に及ぼす影響を検討し、適正条件での加熱がWC-NiCr溶射皮膜の硬さを増し、耐摩耗性を改善することを見だし報

告している⁽³⁾。

今回、WC-NiCr溶射膜の水環境で使用する摺動部材への応用を目的に、同様の熱処理が溶射皮膜の耐食性、強度に及ぼす影響を検討した。水溶液における溶射皮膜の耐食性に関する研究は比較的少ない⁽⁴⁾⁻⁽⁸⁾。HVOF法によるWC系サーメット皮膜の耐食性については、電気化学的測定法によってNiCrバインダの場合に優れた耐食性を有することが調べられている⁽⁹⁾。溶射皮膜の強度に関しては被覆部材の疲労強度、腐食疲労強度に関して多くの研究がある⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。しかしながら、溶射被覆部材の耐食性、溶射皮膜自体の皮膜強度に及ぼす熱処理の影響に関する研究例は見あたらない。著者は、熱処理の影響を検討し、その結果、適正条件の加熱がWC-NiCr溶射膜の耐食性、強度を改善するとの結論を得たため報告する。

II. 実 験 方 法

1. 供試材

試験片母材には13Crステンレス鋼(SUS403)を用いた。Table 1は実験に用いた13Crステンレス鋼の化学分析結果を示す。試験片は焼入、焼戻し後、所定形状に加工し、HVOF法によって溶射皮膜を被覆した。焼入は1233 K-1 h

Table 1 Chemical compositions of base metal for test specimen.

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
Chemical composition	0.11	0.37	0.39	0.022	0.004	0.19	11.79

Table 2 Conditions for spraying.

Oxygen gas pressure	1.2 MPa
Fuel	Kerosene
Fuel gas pressure	0.98 MPa
Powder-carrier gas	N ₂
Powder-feed rate	152 g/min
Spray distance	380 mm

Table 3 Conditions for heat treatment.

Heating temperature	673 K (cool in furnace)
Heating time	5, 10, 20, 30 h
Environment	Air

Table 4 Conditions for salt-spray test (CASS test).

Concentration of NaCl	35-38 g/L
Temperature	322±2 K
Concentration of CuCl ₂	0.26 g/L
PH	3.02~3.08

後空冷によって、焼戻しは 923 K-1 h 後空冷によって実施した。

Table 2 は溶射条件を示す。溶射装置は Hobart Tafa 社製 JP-5000 HP/HVOF を用いた。溶射粉末には、組成 WC-7 mass%Ni-20 mass%Cr (以後、WC-27%NiCr と略記する)、粒径 10~44 μm の焼結粉碎粉を用いた。施工前の X 線回折では WC, Ni, Cr だけであり、他の炭化物は認められなかった。また、溶射前処理として粒度 #30 のアルミナ粉を用いたブラスト処理を施した。なお、各試験片の溶射膜厚は 0.1 mm 一定とした。

2. 熱処理

Table 3 は熱処理条件を示す。加熱温度は、従来検討結果⁽³⁾より 673 K とした。試験片は大気中電気炉内で所定条件で昇温し、一定時間保持後炉冷し、室温まで冷却後取り出した。その後、光学顕微鏡で溶射面を観察し、割れのないことを確認後実験に供した。

3. 腐食試験

溶射被覆部材の腐食は、溶射皮膜に存在する微細気孔を原因とする下地材料と皮膜間の異種金属接触腐食と考えられ

Fig. 1 Schematic of three-point bend test.

る。そこで、WC-27%NiCr 溶射膜の耐食性評価には耐食性塗膜の評価に用いられる酢酸酸性塩水噴霧試験(以後、CASS 試験と表記する)を用い、熱処理の影響を確認した。

Table 4 は CASS 試験条件を示す。試験片は片面のみに WC-27%NiCr 溶射膜を被覆した 50 mm×50 mm×5 mm の SUS403 板であり、熱処理なし、623 K-5, 10, 20, 30 h の熱処理品を各々 2 枚、計 10 枚を同時に試験に供した。所定時間で取り出し、外観検査によって腐食の進行を評価した。

4. 3 点曲げ試験

Fig. 1 は 3 点曲げ試験の概略および試験片形状を示す。試験片は片面の一部に WC-27%NiCr 溶射膜を被覆した 80 mm×10 mm×t3 mm の SUS403 板であり、腐食試験と同様に熱処理なし、623 K-5, 10, 20, 30 h の熱処理品を各々 4~5 枚試験に供した。負荷は溶射皮膜の背面よりかけ、負荷速度は 0.1 mm/min とした。押し込み荷重を測定し、溶射皮膜破断によって荷重が急変した時点の値で評価した。

III. 結 果

1. 耐食性

Fig. 2 は塩水噴霧時間 4, 27, 72 h における同一試験片の外観を示す。熱処理なしの場合、4 h の塩水噴霧ですでに腐食が認められ、72 h ではほとんど皮膜剥離に至っている。別試験片を用いた断面観察によれば、腐食は溶射皮膜界面で生じ、母材側の浸食が認められた。熱処理品は、加熱時間とともに耐食性が増加する。最長 30 h の加熱品では、72 h の塩水噴霧によっても皮膜剥離に至る顕著な腐食跡は認められなかった。

2. 皮膜強度

Fig. 3 は荷重急変点から算出した 3 点曲げ強度 (σ_{3b}) と加熱時間との関係を示す。なお○印は 4~5 点の測定値の平均値を示し、縦線は最大最小値の範囲を示す。 σ_{3b} は 5 h の加熱によって一旦低下し、そのばらつきが増加する。5 h 以上の加熱では σ_{3b} は加熱時間とともに増加し、ばらつき範囲が減少する。

Fig. 2 Change of appearance of WC-NiCr sprayed specimens during salt-spray test (CASS test).

Fig. 3 Change in three-point bending strength with heating time.

Fig. 4 Change in surface void ratio S with heating time.

IV. 考 察

1. 耐食性に及ぼす熱処理の影響

Fig. 4は気孔面積率 S と加熱時間との関係を示す。鏡面研磨した溶射皮膜の断面を光学顕微鏡で測定し、画像処理装置によって一定面積中の気孔面積量を算出した。各条件とも5~8点の測定を行った平均値を示す。なお、溶射皮膜の研磨時にWC粒子が脱落し気孔と誤測定されることを防ぐため、研磨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仕上げとした。気孔面積率 S は10 hの加熱で減少を開始し、以後減少し続ける。Fig. 5は未処理および30 hの熱処理を施した溶射皮膜の断面中央部のSEM観察結果である。黒色部が溶射時に取り込まれた空気によって生じた気孔(図中、例を▲で表示)である。広範な観察によれば、熱処理によって気孔が減少するとともに、気孔が分断し、球状化が進む。

HVOF法によるWC-NiCr溶射皮膜自体の耐食性は良好であり⁽¹²⁾、13Cr鋼ステンレス鋼の耐食性におけるWC-NiCr溶射皮膜の被覆効果は環境遮断効果といわれる⁽¹⁰⁾。したがって、熱処理によるWC-NiCr溶射被覆材の耐食性向上は、環境遮断効果の向上、すなわちNiCr相の焼結進行による気孔の減少、および気孔の分断、球状化による皮膜表面から界面に至る腐食液の浸透経路の遮断によるものと考えられる。

2. 皮膜強度に及ぼす熱処理の影響

溶射被覆材の強度には皮膜内の残留応力が影響する⁽¹¹⁾。

Fig. 5 SEM photographs of the cross sections of WC-NiCr sprayed coatings.

Fig. 6 Change in residual strain ε of sprayed coatings with heating time.

例えば、プラズマ溶射膜に生じる引張残留応力は溶射被覆材の疲労強度を低下させ⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、溶射施工前処理のブラスト処理によって生じる圧縮残留応力は溶射被覆材の強度を向上させる⁽¹⁵⁾。

Fig. 6 は溶射皮膜に貼付した歪ゲージの周囲を一定間隔で切断した際の切断前後の歪ゲージ出力変化を示す。本方法は歪ゲージ貼付部分の溶射膜の拘束を除去することで残留応力を解放し、その概略値を求める簡便方法である。厳密な残留応力値の測定は困難であるものの、応力方向、その大小比較は可能である。

Fig. 6 の結果から、HVOF 法による WC-NiCr 溶射皮膜には圧縮残留応力が存在し、熱処理によって減少する。したがって、Fig. 3 における 5 h 加熱における σ_{3b} の低下は、加熱によって圧縮残留応力が解放し皮膜強度への効果が減少したためと考えられる。一方、10 h 以上加熱試験片における σ_{3b} の増加は、熱処理によって WC 粒子と NiCr 相との結合力が向上するため、および溶射皮膜内の気孔が減少、分断球状化

し亀裂の進展経路が減少するためと考えられる。

V. 結 言

HVOF 法によって製作した WC-27%NiCr 溶射膜の耐食性、皮膜強度に及ぼす熱処理 (673 K 加熱) の影響を塩水噴霧試験および 3 点曲げ試験で検討し、以下の結論を得た。

(1) 加熱によって溶射膜の耐食性は向上する。本研究の検討範囲では加熱時間が長いほど耐食性向上は顕著となる。耐食性の向上は、皮膜内の気孔の減少、および分断、球状化による腐食液の浸透経路の遮断によると考えられる。

(2) 5 h 加熱で一旦 3 点曲げ強度は低下し、その後加熱時間とともに増加する。5 h 加熱時における 3 点曲げ強度の低下は、皮膜内の圧縮残留応力が減少したためであり、その後の増加は加熱による気孔の減少、および WC 粒子と NiCr 相との結合力向上によると考えられる。

文 献

- (1) 長坂秀雄：日本金属学会会報，22(1983)，1021.
- (2) 河野伸彦：WELTEC，3(1988)，734.
- (3) 岡田亮二，山田雅之：日本金属学会誌，58(1994)，763.
- (4) 関 哲男：防食技術，36(1987)，506.
- (5) 山辺 稔，鈴木紹夫：防食技術，35(1986)，157.
- (6) 中平 宏，原田良夫，土井哲也，高谷泰之，富田友樹：高温学会誌，16(1990)，317.
- (7) 水津竜夫，原田良夫，高谷泰之，富田友樹，橋詰源蔵：材料と環境，40(1991)，14.
- (8) 鈴木隆三，長坂秀夫，張 凱 明，小貫穂彦：日本溶射協会誌，23(1986)，1057.
- (9) 谷 和美，原田良夫，高谷泰之：日本金属学会誌，59(1995)，1138.
- (10) 江原隆一郎，重村真人，山根 孝：材料，43(1994)，881.
- (11) 中平 宏，原田良夫，谷 和美，江原隆一郎，山田義和：材料，43(1994)，888.
- (12) 高谷泰之：高温学会誌，22(1996)，230.
- (13) 美馬善文：材料加工，3(1973)，71.
- (14) 豊田政男：高温学会誌，17(1991)，346.
- (15) 屋良秀夫，藤木大輔：溶接学会論文集，10(1992)，287.