

HVOF による $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 溶射皮膜の組織構造と物性との相関性

Relationship between Microstructure and Properties of HVOF Sprayed $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ Cermet Coating

園 家 啓 嗣 技術開発本部生産技術センター生産技術開発部 課長 工学博士

$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ サーマット溶射皮膜に対して、溶射後の炭素含有量、カーバイド粒子のサイズおよびその含有量を定量的に評価し、炭素脱離機構と物性に及ぼすカーバイド粒子サイズの影響を検討した。その結果、溶射後の皮膜中の炭素量は減少し、減少量は粉末の構造、カーバイド粒子のサイズに大きく左右されることが分かった。また、従来考えられていた酸化による炭素の脱離損失は、皮膜全体の炭素脱離の一部であり、支配的な炭素損失機構は大きなカーバイド粒子の跳ね返りによる炭素脱離であることを明らかにした。

HVOF sprayed $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%NiCr}$ cermet coatings were deposited by the HVOF spray process. The carbon content, carbide grain size and carbide content were estimated quantitatively. The mechanism of carbon loss in spraying and the effect of carbide grain size on the properties of sprayed coating were examined. The carbon content of the $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%NiCr}$ cermet coating deposited by HVOF spraying was lower than that of the powder. The carbon loss during particle in-flight was very limited. The main mechanism of carbon loss is probably the rebound-off of large carbide particles.

1. 緒 言

WC-Co, $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ などのサーメットは耐摩耗特性に優れた溶射材料として使われている。WC-Co 溶射皮膜は 500 以上の高温になると WC の脱炭、酸化が顕著になるため、主に 500 までの摩耗防止に使用されている。一方、 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 溶射皮膜は 850 までの高温で耐酸化性をもつため、WC-Co 系サーメットに比べて高温領域での摩耗防止に使われている。例えば、火力発電プラント用ボイラの伝熱管、ディーゼルエンジンなどのエロージョン防止に適用されている^{(1),(2)}。

一般的に、WC や Cr_3C_2 などのカーバイドは化学安定性を欠くため、高温になると酸化され易くなる。カーバイド系サーメット溶射粒子は、溶射中に高温のフレイムにさらされるためカーバイドは酸化する。その酸化によって皮膜の耐摩耗性をもたせるカーバイド粒子の脱炭が生じ耐摩耗性の低い低級炭化物になり、極端な場合は金属まで脱炭して皮膜の耐摩耗性を著しく低下させる。したがって、溶射中にできるだけカーバイドの脱炭を抑え、粉末中のカーバイド粒子を変質せずに皮膜中に転送することはカーバイド系サーメットを溶射する場合の重要な課題である。

高速ガスフレイム（以下、HVOF と呼ぶ）溶射法を使用することによってカーバイドの脱炭をある程度抑えることができるが、粉末の種類、溶射条件などによっては、カーバイドの脱炭そしてカーバイド粒子の損失などが依然と

して生じている⁽³⁾。一般的に $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 皮膜の脱炭は酸化によるとされているが⁽⁴⁾、酸化がどの程度皮膜の脱炭に影響しているかは明らかでない。

本稿では、 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ の HVOF 溶射中におけるカーバイド粒子の挙動に注目して、皮膜中の炭素量、カーバイド粒子サイズとその含有量を定量的に評価し、これらの構造因子の皮膜の物性に及ぼす影響、さらに、カーバイドの脱炭機構を検討した。

2. 供試材料および試験方法

2.1 供試材料

異なる製法によって製造した平均カーバイド粒子サイズの異なる 2 種類の粉末を用いた。第 1 表には溶射粉末の分類とその製造方法（造粒・焼結法と焼結・粉碎法）を示す。造粒・焼結法は、造粒機で球状に造粒した後、焼結し粉碎・分級を行う。焼結・粉碎法は、高温で焼結後、粉碎・分級を行う方法である。第 1 図にはタイプ I 粉末とタイプ II 粉末の顕微鏡組織を示す。タイプ II 粉末中のカーバイド粒子のサイズはタイプ I 粉末に比べて大きい。本稿では主にタイプ II 粉末を用いて皮膜を作成して検討した。基材には軟鋼を用いた。

2.2 試験方法

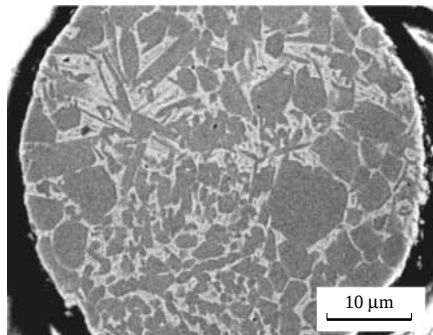
溶射は HVOF 溶射装置で行った。燃料ガスにはプロパンを用いた。溶射中にはプロパンのガス圧力を 0.4 MPa と一定にし、酸素圧力も 0.55 MPa と一定にした。粉末搬送ガスには窒素ガスを用いた。酸素流量とプロパンのガス流量およ

第 1 表 溶射粉末の化学成分および製造方法

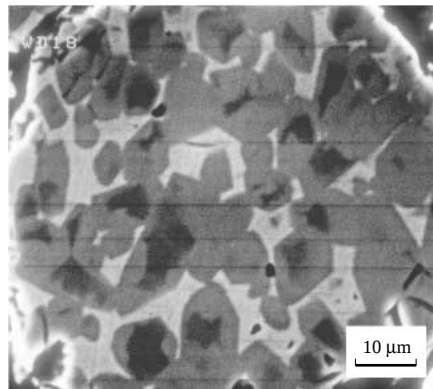
Table 1 Chemical compositions and production methods of powders

粉末のタイプ	化 学 成 分	製 造 方 法
タイプ I	$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\%\text{NiCr}$	造粒・焼結
タイプ II	$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\%\text{NiCr}$	焼結・粉碎

(a) タイプ I



(b) タイプ II



第 1 図 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\%\text{NiCr}$ 溶射粉末の顕微鏡組織
Fig. 1 Microstructure of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-}25\%\text{NiCr}$ powders

び溶射距離の溶射条件を直交回帰実験計画法（田口メソッド）に基づき第 2 表のように設定して皮膜を作成した。

皮膜の炭素量を測定する際に、皮膜を作成する条件で皮膜を作成する代わりに、フレームを通した粉末を水中に溶射して、その粉末を回収し炭素含有量を分析した。HVOF 溶射フレームの強いインパクトのため、粉末を回収する場合のガンの出口から水面までの距離は 1 000 mm とした。

炭素硫黄分析装置を用いて溶射皮膜と回収粉末および出発粉末の炭素量を測定した。皮膜の組織およびそのカーバイド粒子の状態は走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した。皮膜中に積層されたカーバイド粒子径を統計分析するため、皮膜の断面組織写真を用い、カーバイド粒子の断面積を測定した。粒子を球形として断面積からその直径を求めた。さらに、すべての粒子の面積からカーバイドの体積含有率を計算した。

皮膜硬さは荷重 1.96 N、時間 30 秒の条件下で、20 点測定した。その平均値を用いて皮膜の硬さを評価した。ア

第 2 表 HVOF 溶射条件

Table 2 HVOF spraying conditions

試験番号	酸素流量 (l/min)	プロパンのガス流量 (l/min)	溶射距離 (mm)
1	510	44.3	250
2	510	44.3	170
3	510	29.6	250
4	510	29.6	170
5	382	44.3	250
6	382	44.3	170
7	382	29.6	250
8	382	29.6	170
9	526	37.0	210
10	368	37.0	210
11	447	45.8	210
12	447	28.1	210
13	447	37.0	258.6
14	447	37.0	161.4
15	447	37.0	210

プレス摩耗は ASTM 規格に準じた乾式ゴム輪試験機を用いて実施した。エロージョン摩耗試験は圧縮空気を用いて、内径 3.6 mm で長さ 22 mm の加速ノズルを用い、圧力 0.3 MPa、流量 141 l/min の条件下で実施した。

3. 試験結果および考察

3.1 粉末の断面構造

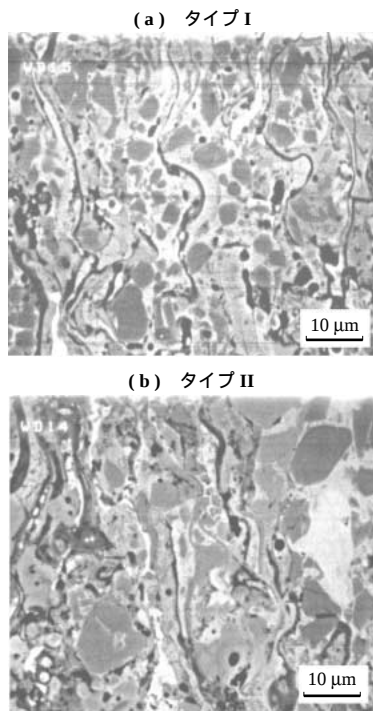
粉末の断面構造を第 1 図に示すように、タイプ II 粉末の方がタイプ I 粉末よりカーバイド粒子のサイズは大きいことが分かる。カーバイド粒子は不規則な多角形を示していた。

3.2 溶射中における溶射粒子の状態

第 2 図にタイプ I とタイプ II 粉末を用いて溶射した皮膜の顕微鏡組織を示す。皮膜断面から、丸みをもつクロムカーバイド粒子も存在するものの、多くの粒子は粉末断面で観察されたカーバイドと同様に多角形を示していた。このことから $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 溶射粒子は、溶射中はカーバイド粒子がほとんど固体の状態で溶融した NiCr 合金と結合して一体になっている。すなわち、溶射粒子は固体状態のカーバイド粒子と溶融状態の NiCr とからなる固液二相状態で基材に衝突し、積層して皮膜を形成すると考えられる。この現象は HVOF 溶射による WC-Co 溶射中にも認められ⁽⁵⁾、HVOF 溶射によるサーメット溶射の特有な現象である。

3.3 皮膜の炭素脱離量

2 種類の溶射皮膜、水中回収粉末および出発粉末の炭素含有量の測定結果を第 3 表に示す。この結果から、出発粉末に対して、フレームを長距離通した水中回収粉末の炭素脱離量は 2 種類の粉末各々について、3.68%と 1.18%と比



第 2 図 HVOF 溶射した Cr_3C_2 -25%NiCr 溶射皮膜の顕微鏡組織
Fig. 2 Microstructure of HVOF sprayed Cr_3C_2 -25%NiCr coating

第 3 表 代表的な溶射皮膜の炭素含有量と溶射粉末の炭素含有量の比較

Table 3 Comparison of carbon contents of typical coatings and powders

粉末の種類	炭素含有量 (wt%)		
	溶射被膜	水中回収粉末	出発粉末
タイプ I	8.14	8.96	9.32
タイプ II	6.15	8.38	8.48

較的低い値を示す。しかし、皮膜の炭素損失量は出発粉末に対して、12.7%と 27.5%になり、水中回収粉末に比べて非常に大きくなっている。さらに、粉末の種類も皮膜の炭素損失量に影響を与える。 Cr_3C_2 -NiCr 粉末の理論炭素量が 10.7%であるのに対して、タイプ II 皮膜の炭素含有量はその 58%程度である。

第 4 表に異なった条件で作成したタイプ II 皮膜の炭素含有量測定結果を示す。作成条件によって若干炭素量は変化するものの、5.92%から 6.79%の範囲になっており、いずれの皮膜の作成中でも炭素の損失が生じている。

従来、クロムカーバイド溶射中の炭素の損失はカーバイドの酸化が要因と考えられている。その損失過程は粒子飛しょう中と基材表面に衝突してからの扁平、冷却凝固過程に分けられ、2 段階で炭素の脱離が発生する。本実験の結果からフレームを飛ぶ粒子の距離と時間を考慮すると、皮膜積層中に比べて粒子飛しょう中の炭素の損失は比較的小さ

第 4 表 各種条件で溶射した HVOF 溶射皮膜の炭素含有量
Table 4 Carbon contents of HVOF sprayed coatings under different conditions

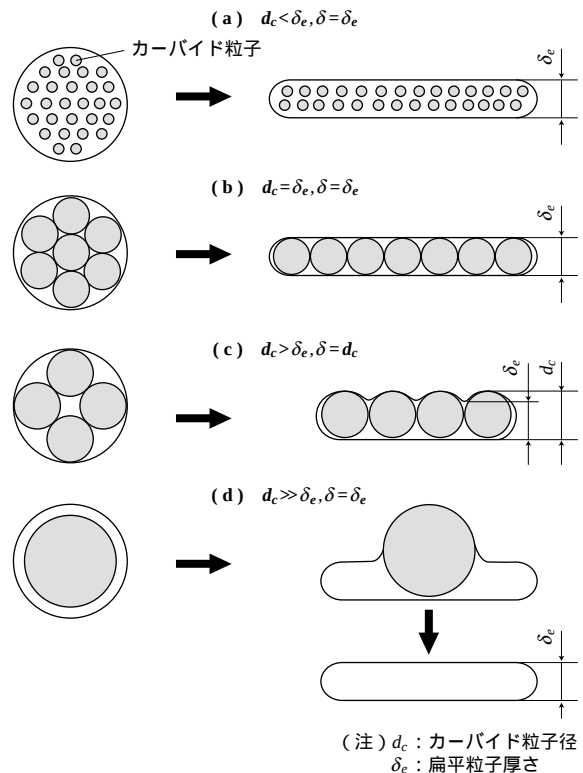
試験番号	化学成分 (wt%)
9	6.16
10	6.54
11	6.79
12	5.92
14	6.13
15	6.61

いことから、粒子飛しょう中の酸化による炭素脱離は限定されると考えられる。

一方、溶射粒子が基材に衝突した後の過程での炭素の損失は、溶射中の炭素損失の大部分を占め、この過程が炭素脱離の支配過程となる。この過程における炭素損失の基本的機構は以下の三通りと考えられる。

- (1) 粒子表面にさらされるカーバイドの酸化、脱炭
- (2) クロマトリックスに溶解した炭素の酸化、脱炭
- (3) 射粒子が基材に衝突した際に、その中の大きなカーバイド粒子の跳ね返りによる炭素損失

したがって、溶射中における炭素の損失は主に大きなカーバイドの跳ね返り脱離によるものと考えられる。第 3 図



第 3 図 固液二相粒子の扁平に及ぼすカーバイド粒子サイズの影響の模式図

Fig. 3 Schematic diagram of the influence of carbide particle size on splat formation of solid-liquid two-phase particles

に示すように固液二相粒子が固体表面に衝突した際の固体粒子の跳ね返り脱離傾向は、固体粒子のサイズの増加に従って増加する。粉末中のカーバイド粒子のサイズが大きい程、その跳ね返り脱離傾向が強くなり、皮膜の炭素損失が顕著になると考えられる。本研究で用いた 2 種類の粉末ではタイプ II のカーバイド粒径が第 1 図に示すように比較的大きいため、炭素損失量も高くなると推定できる。

3.4 皮膜中のカーバイド粒子のサイズとカーバイド含有量

第 2 表に示した条件で作成したタイプ II 溶射皮膜の SEM 断面組織からカーバイド粒子の断面積を測定し、カーバイド粒子を球形と仮定して、その断面積から見掛け粒子径を求めた。これらの粒子径の平均値をまとめた結果を第 5 表に示す。第 5 表にはこれらのカーバイド粒子のサイズの測定結果から求めた皮膜中に残されたカーバイドの体積含有量も併せて示す。これらの結果から、見掛けの平均粒子径は 2 ~ 3 μm の範囲にあり、粉末の顕微鏡組織から観察された粒子のサイズに比べてかなり小さくなっているのが分かる。第 2 図に示した皮膜の断面組織からサイズが少し大きなカーバイド粒子の存在も認められるものの、多くの粒子は 1.5 ~ 3 μm の範囲にあるため、見掛けの平均粒子径はこれら多数の小さい粒子に支配されていると考えられる。

第 5 表の結果から、カーバイド粒子を基に求めた皮膜中のカーバイド体積含有量は 34 ~ 41% の範囲であった。これらの含有量は粉末の理論体積含有量の 78.1% に比べて大きく減少している。皮膜の炭素含有量は 6 ~ 6.5% になっ

第 5 表 HVOF による $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 溶射皮膜中における $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 粒子の平均粒子径および体積含有量

Table 5 Average grain size and volume content of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ carbide particles in HVOF $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coatings

試験番号	平均粒子径 d_c (μm)	カーバイド体積含有量 f_c (%)
1	2.12	35.0
2	2.31	36.8
3	2.62	34.4
4	2.36	35.8
5	2.30	37.5
6	2.48	38.7
7	2.60	35.4
8	2.45	36.7
9	2.54	35.1
10	2.48	40.8
11	2.71	39.4
12	2.47	37.5
13	2.50	40.4
14	2.39	40.5
15	2.52	39.5

ていることが認められた。炭素含有量が平均的な 6.15% の場合、 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25%NiCr}$ の理論炭素含有量が 10.7% であることから、炭素の損失比率は約 43% となる。

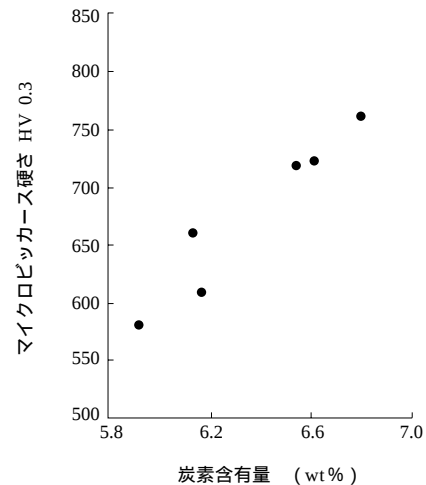
3.5 皮膜組成と物性との関係

3.5.1 皮膜硬さに及ぼす炭素含有量の影響

第 4 表に示した炭素含有量の測定結果と皮膜硬さとの関係を第 4 図に示す。皮膜の硬さはその炭素量の増加に従って高くなる。したがって、溶射中において脱炭に伴う炭素量の減少は皮膜の硬さの低下をもたらすことが明らかである。

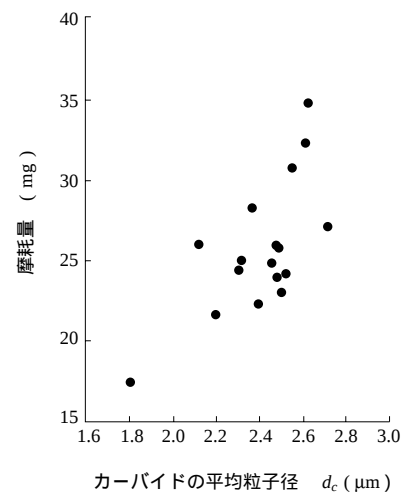
3.5.2 皮膜のアブレシブ摩耗に及ぼすカーバイド粒子サイズとその含有量の影響

第 5 図と第 6 図には各々、皮膜のアブレシブ摩耗に及ぼす皮膜の平均カーバイド粒子サイズとその含有量の影響を



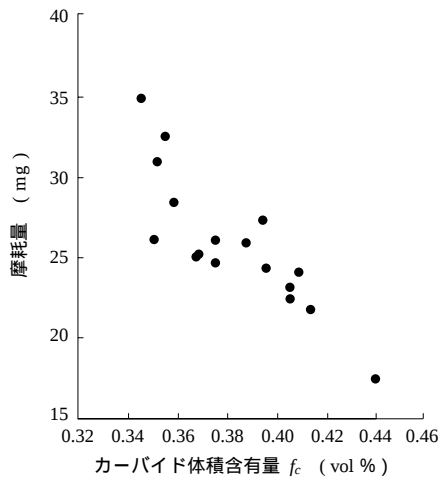
第 4 図 HVOF による $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 溶射皮膜の硬さに及ぼす炭素含有量の影響

Fig. 4 Effect of carbon content on the hardness of HVOF $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coating



第 5 図 HVOF による $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 溶射皮膜のアブレシブ摩耗量に及ぼすカーバイド粒子径の影響

Fig. 5 Effect of carbide grain size on the abrasive wear loss of HVOF $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coating



第 6 図 HVOF による $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 溶射皮膜のアブレシブ摩耗量に及ぼすカーバイド体積含有量の影響
Fig. 6 Effect of carbide volume on the abrasive wear loss of HVOF $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coating

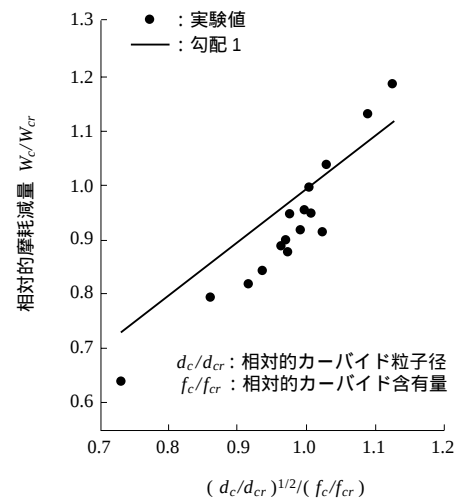
示す．平均粒子径の減少，または，その含有量の増加に伴って，皮膜の摩耗量は減少する．WC-Co 溶射皮膜のアブレシブ摩耗に関して，その摩耗特性はカーバイド粒子の破壊とその脱落に支配される．その相対摩耗速度は理論的に次式で表される⁽⁶⁾．

$$\frac{W}{W_r} = \left(\frac{d_c}{d_{cr}} \right)^{1/2} \left(\frac{f_{cr}}{f_c} \right) \dots\dots\dots (1)$$

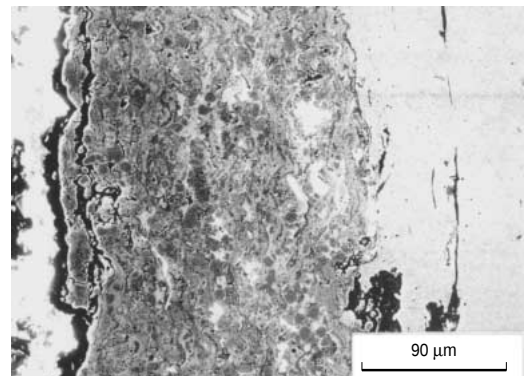
ただし， W ， d_c ， f_c はそれぞれ摩耗量，カーバイド平均粒子径およびその体積含有量である． W_r ， d_{cr} ， f_{cr} は，基準とする皮膜の摩耗量とそのカーバイド粒子径および体積含有量である．(1) 式に基づいて，本実験で測定したデータを整理した．その結果を第 7 図に示す．図中の直線勾配 1 となる理論結果である． $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%NiCr}$ 溶射皮膜のアブレシブ摩耗特性はカーバイド粒子のサイズとその含有量に大きく支配される．

3. 5. 3 皮膜のエロージョン摩耗特性と構造パラメータ

一般的に積層構造を示す溶射皮膜のエロージョン摩耗は，噴射粒子の衝突による積層皮膜粒子間からのはく離によって進行する．HVOF 溶射した $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25\%NiCr}$ 皮膜のエロージョン摩耗後の断面構造を観察した一例を第 8 図に示す．表面に平行して表面層から，き裂が生じており，これらのき裂の伝播によって皮膜のエロージョン摩耗が進行すると考えられる．皮膜積層粒子間は完全には結合しておらず，き裂はこれらの粒子間を優先的に伝播する．この場合，皮膜のエロージョン摩耗速度は次式で与えられる⁽⁷⁾．



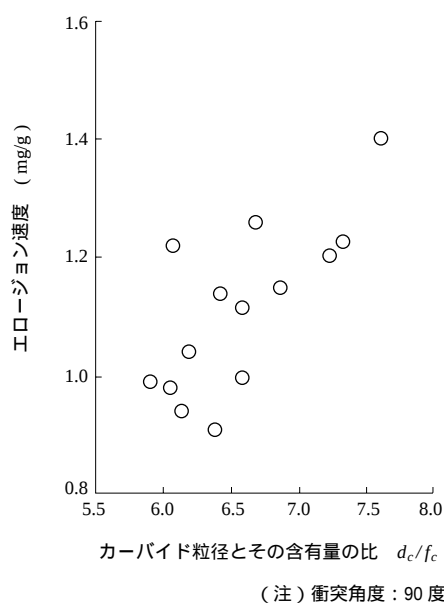
第 7 図 HVOF による $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 溶射皮膜の相対的摩耗減量に及ぼす相対的カーバイド粒子径と相対的カーバイド含有量の影響
Fig. 7 Effect of relative carbide grain size and relative carbide content on the relative abrasive wear weight loss of HVOF $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coating



第 8 図 エロージョン摩耗試験後の HVOF による $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 溶射皮膜の代表的な断面組織
Fig. 8 Typical microstructure of the cross section of HVOF $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ coating after the erosion test

$$W_e = K_e v_a^2 \rho_c \frac{\delta_c}{4\gamma\alpha} \dots\dots\dots (2)$$

ただし， W_e は摩耗速度であり， ρ_c は皮膜粒子の密度， δ は扁平粒子平均厚さ， γ は粒子間有効表面エネルギー， α は粒子間結合率を表す． v_a は噴射粒子速度で， K_e は噴射粒子のエネルギーが皮膜に吸収され，皮膜粒子をはく離させる有効エネルギー係数である． v_a および K_e は，決った皮膜と噴射条件に対して一定となる．したがって，皮膜の摩耗速度は皮膜の構造パラメータ (δ ， α) に依存する．第 5 図および第 6 図から皮膜の摩耗速度は d_c/f_c の値に依存すると考えられるため，90 度の衝突角度での摩耗速度と d_c/f_c との相関を検討した結果，第 9 図のようになった．皮膜の d_c/f_c が大きくなると皮膜のエロージョン摩耗速度が大きくなる傾向が認められる．これは，カーバイド粒子の増加は



第 9 図 HVOF による Cr_3C_2 -NiCr 溶射皮膜のエロージョン摩耗速度に及ぼすカーバイド粒子径とその含有量との比の影響

Fig. 9 Effect of the ratio of carbide grain size to carbide content on the erosion rate of HVOF Cr_3C_2 -NiCr coating

扁平粒子の平均厚さの増加をもたらす、カーバイドの含有量の増加は皮膜粒子間結合の強化に結びついたためと考えられる。したがって、皮膜のアブレシブ摩耗と同様に、皮膜のエロージョン摩耗も皮膜中のカーバイド粒子のサイズとその含有量に大きく影響される。

4. 結 言

本研究は HVOF 溶射した Cr_3C_2 -25%NiCr サーマット溶射皮膜に対して、溶射後の炭素含有量、カーバイド粒子のサイズおよびその含有量を定量的に評価し、溶射中における炭素損失機構および皮膜の物性に及ぼすカーバイド粒子サイズの影響について検討した。得られた主な結果は以下のとおりである。

- (1) Cr_3C_2 -25%NiCr 粉末は HVOF 溶射後、皮膜中の炭素量は減少した。その減少量は使用する粉末の構造、粉末中のカーバイド粒子のサイズに大きく左右される。従来考えられていた酸化による炭素の脱離損失は、本研究の結果から皮膜全体の炭素脱離の一部であり、支配的な炭素損失機構は大きなカーバイド粒子の跳ね返りによる炭素脱離によることが明らかになった。
- (2) 皮膜中のカーバイド粒子サイズとその含有量は、粉末中のそれと比べて溶射によって大きく減少することが認められた。 Cr_3C_2 粒子の見掛けの平均粒子径は、

溶射条件によっても異なるが、2.1 ~ 2.7 mm であった。カーバイドの体積含有量は 34 ~ 41% の範囲であり、理論含有量の 78% と比べて大きく減少した。

- (3) 皮膜の硬さは炭素量の増加に伴って増加するのが認められた。
- (4) 皮膜のアブレシブ摩耗量はカーバイド平均粒子径 d_c の増加、そして、その含有量 f_c の減少とともに増大した。
- (5) 皮膜のエロージョン摩耗速度は、 d_c/f_c との間に比例的な相関が認められた。これは、カーバイド粒子の増加は扁平粒子の平均厚さの増加をもたらす、カーバイドの含有量の増加は皮膜粒子間結合の強化に結びついたためと考えられる。

参 考 文 献

- (1) 難波一夫, 溝 豊, 梶谷一郎: 耐高温腐食・耐摩耗溶射材のボイラへの適用 石川島播磨技報 第 38 巻第 3 号 1998 年 5 月 pp.181 - 188
- (2) 園家啓嗣, 若林 元: 船用タービンハウジングの溶射法による摩耗寿命の長寿命化 石川島播磨技報 第 41 巻第 3 号 2001 年 5 月 pp.124 - 127
- (3) H. Lovelock: Powder/processing/structure relationships in WC-12Co thermal spraying J. Thermal Spray Technology Vol.7-3 (1998) pp.357 - 373
- (4) Surface Engineering: ASM Handbook Vol.5 (1994) p.497
- (5) C.-J. Li, A. Ohmori and Y. Harada: Effect of WC particle size on the formation of HVOF sprayed WC-Co coatings Proceedings of 14th International Thermal Spraying Conference ed. A. Ohmori Japan High Temperature Society (1995) pp.869 - 875
- (6) C.-J. Li, A. Ohmori and K. Tani: Effect of WC particle size on the abrasive wear of thermally sprayed WC-Co coatings Materials and Manufacturing Processes Vol.14-2 (1999) pp.175 - 184
- (7) C.-J. Li, A. Ohmori and Y. Arata: Evaluation of the lamellar bonding of ceramic coating by particle erosive test Proceedings of 14th International Thermal Spraying Conference ed. A. Ohmori Japan High Temperature Society (1995) pp.967 - 972