

超高速ガス溶射による表面改質技術

桑嶋孝幸*、高橋幾久雄*、藤川千治**

The Properties of WC-Co Spray Coating by HVOF

KUWASHIMA Takayuki*, TAKAHASHI Ikuo*, HUIKAWA Chiharu**

In this study, the properties of WC-Co coatings sprayed by HVOF spray system and plasma spray system are compared. The coating sprayed by HVOF system is harder than that sprayed by plasma spray system. The former has a decreased number of pore and WC and W C dispersed in the coating are finer than the latter.

Keyword : Plasma Spraying, HVOF, WC-Co, Wear Resistance

1 緒言

溶射は、加工速度が速く、耐食性、耐熱性、耐摩耗性等の表面性能を付与する技術として利用されており、金属、セラミックス、サーメット、プラスチック等、ほとんどの材料の皮膜を高速で形成する事ができる特徴を有している⁽¹⁻²⁾。

溶射装置としては、溶射材料を溶かす熱源によって、ガス溶射装置、プラズマ溶射装置等がある。これらの装置は、溶射に際して溶融に重点を置いた装置が主であったが、近年、溶射材料の飛行速度に重点をおいた超高速ガス溶射装置が実用化され始めている。超高速ガス溶射は、熱源の温度はプラズマ溶射に比べて低いものの、溶射材料の飛行速度が速いため、溶射材料の組成変化が少なく、特に、サーメットを溶射した場合、非常に緻密な皮膜ができるとされている⁽³⁾。しかし、その皮膜性状はあまり明らかにされていない。そこで、本研究では、超高速ガス溶射によって作成したサーメット皮膜の性状を明らかにするとともに、プラズマ溶射装置によって作成した皮膜との比較検討をおこなった。

2 研究方法

2-1 供試材

用いた金属基材はSS400で、長さ100mm、幅75mm、厚さ4mmの板状のものとφ25mm、長さ30mmの円柱状の試験片を用いた。板状の試験片は皮膜組織の観察や皮膜性状を調べるために、円柱状の試験片は、基材と皮膜の密着強度測定のために用いた。溶射材料はWC-Coで、その平均粒径や化学成分を表1に、また、外観の

走査電顕写真を図1に示す。超高速ガス溶射用粉末は、プラズマ溶射溶粉末と比較して粒径が細かい。73Fおよび#2005の外観は微細な粒状の粒子が集まって一つ一つの粉末を形成している。これに対して#2003の外観は粉末が角ばっている。これらのことから#2003は溶融粉碎粉、#2005、73-Fは造粒仮焼結粉であると推定される。

2-2 溶射装置及び溶射条件

溶射は、プラズマ溶射装置と超高速ガス溶射装置を用いて、共にロボットによる自動方式で行った。プラズマ溶射ガンはMETCO社製9MBで、最大出力は80kWである。超高速ガス溶射装置は、同じくMETCO社製のDJ溶射装置である。プラズマ溶射は、イオン化した高温のプラズマ状態のガスを熱源とするものである。作動ガスとしてはArとH₂を用い、作動電流400A、作動電圧55Vで溶射距離75mmで溶射を行った。超高速ガス溶射は、プロピレンと酸素の燃焼炎を熱源とするものであり、ガスの流速は音速以上にも達する。この溶射方法では、半溶融状態になった溶射材料を、基材に向かって超高速で吹き付けることによって皮膜を形成する。溶射条件を表2、表3に示す。

溶射は、性状評価用の板状試験片3枚、密着力測定用の円柱状試験片3本を、それぞれ皮膜厚さ250μmを目標にパス数を調整して行った。

現在 * 岩手県工業技術センター 金属材料部
** (株)釜石電機製作所

岩手県盛岡市飯岡新田3-35-2
岩手県釜石市甲子町9-171-4

表1 溶射材料

	溶射装置	粒径(μm)	主成分
METCO 73F-NS1	プラズマ	10~40	WC-17Co
METCO DIMALLOY#2003	DJ	<10	WC-12Co
METCO DIMALLOY#2005	DJ	<10	WC-17Co

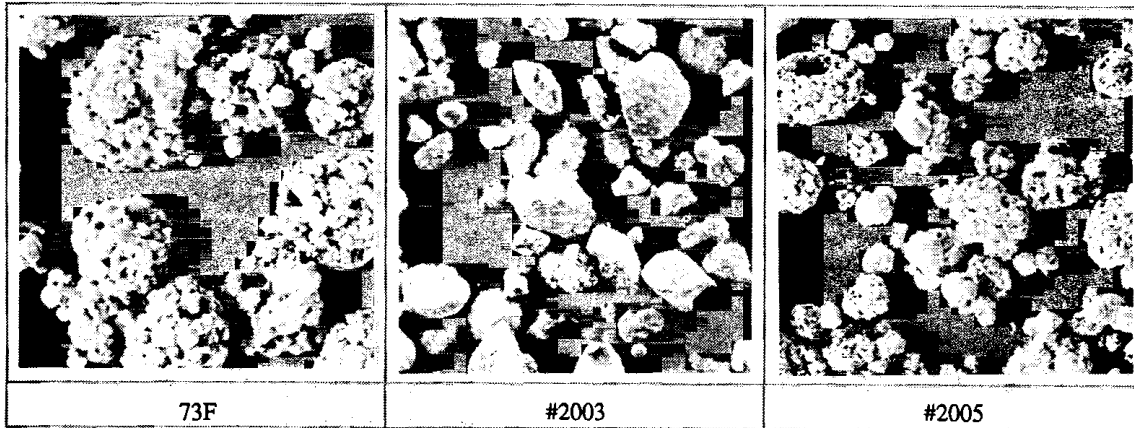


図1 溶射材料の走査電顕写真

20 μm

表2 プラズマ溶射装置の溶射条件

溶射装置	METCO 9MB
電流/電圧	400A/55V
1次ガス(Ar)	0.69 MPa 0.88 l/min
2次ガス(H ₂)	0.34 MPa 0.005l/min
粉末供給量	83.2g/min
溶射距離	75mm
移動速度	45m/min
ピッチ	3mm

表3 DJ溶射装置の溶射条件

溶射装置	METCO DJ
O ₂	1.03MPa
	0.286l/min
C ₃ H ₆	0.689MPa
	0.079l/min
Air	0.52MPa
	0.35l/min
粉末供給量	38g/min
溶射距離	175mm
移動速度	45m/min
ピッチ	2mm

2-3 皮膜の性状評価方法

皮膜性状は、表面あらさ、密着力、硬さ等について評価を行った。図2に溶射皮膜の密着力測定方法の概略を示す。密着力測定試験では、溶射した試験片と同形状の試験片をエポキシ系の接着剤で接着し、ジグに固定した後、精密万能材料試験機により上下方向に引っ張り、皮膜を基材から剥がすことによって密着力の測定を行った。また、EPMAやX線回折法により、溶射皮膜の構造解析などを行った。

3 研究結果及び考察

プラズマ溶射及び超高速ガス溶射により作成した溶射皮膜及び原料粉末のX線回折結果を図3~5に示す。造粒粉末である73F、#2005は原料時点ではWCとCoのピークのみが認められる。これに対して、仮焼結粉である#2003は原料時点で、WC、CoのほかW₂Cのピークも認められる。このことから、73Fと#2005は同じ方法で製造された粒径の異なる粉末であると推定される。溶射皮膜のX線回折結果についてみると、プラズマ溶射で作成した73F及び超高速ガス溶射装置で作成した#2005皮

膜においては、溶射皮膜中のCoのピークがブロードになっている。これは溶射による急熱、急冷によりCoがアモルファスになったためと思われる。また、原料粉末では認められなかったW₂Cのピークが認められる。一般に、炭化物は酸化物に比べて熱力学的安定性に乏しいが、なかでもWの炭化物は高温、酸化性雰囲気中で不安定であ

る。WCが脱炭と酸化によって分解する過程は次式のとおりである⁽⁴⁾。

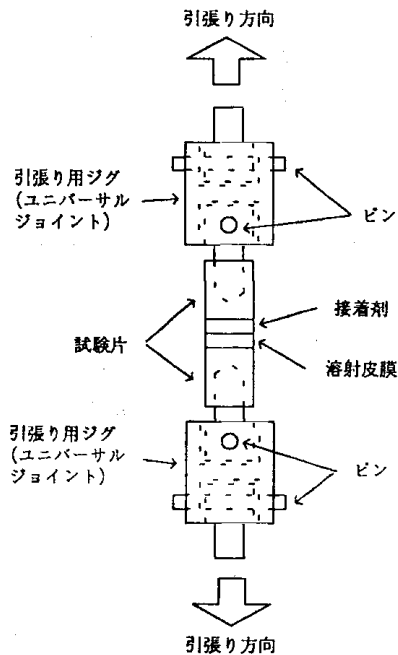
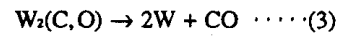
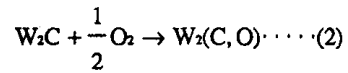
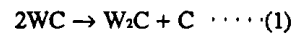


図2 溶射皮膜の密着力測定方法

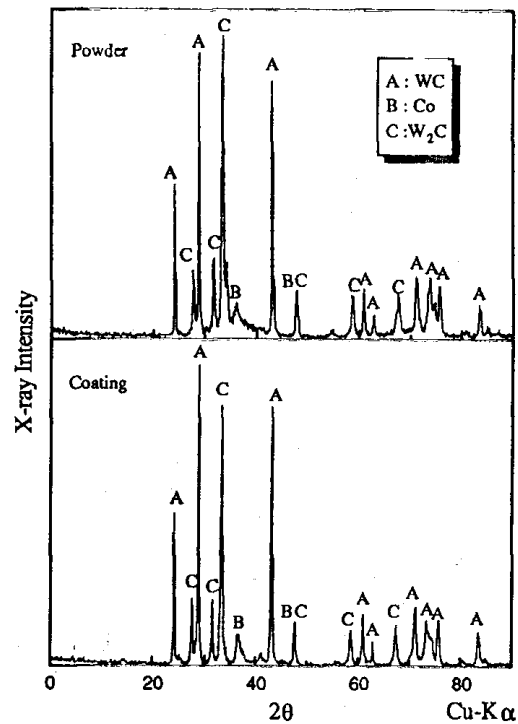


図4 #2003のX線回折結果

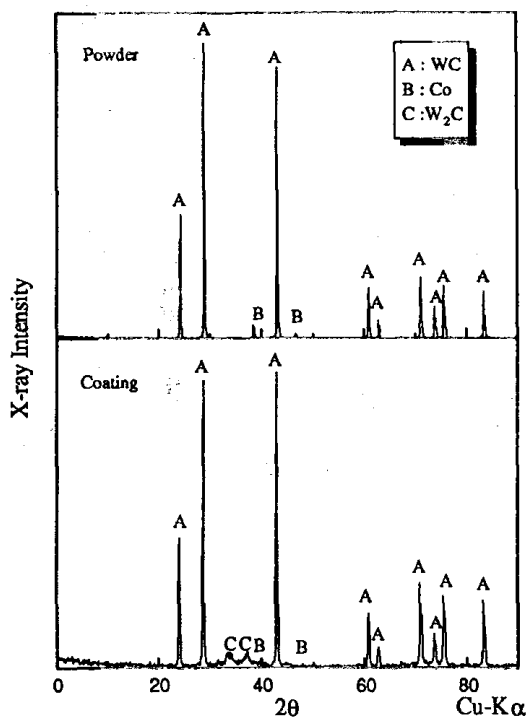


図3 73FのX線回折結果

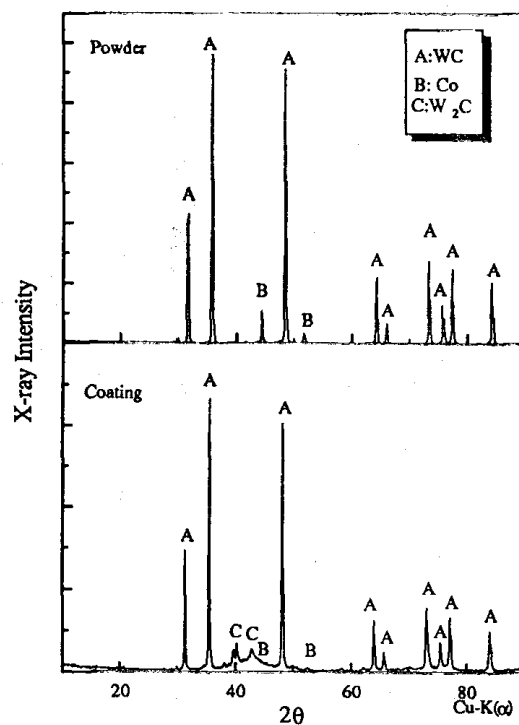
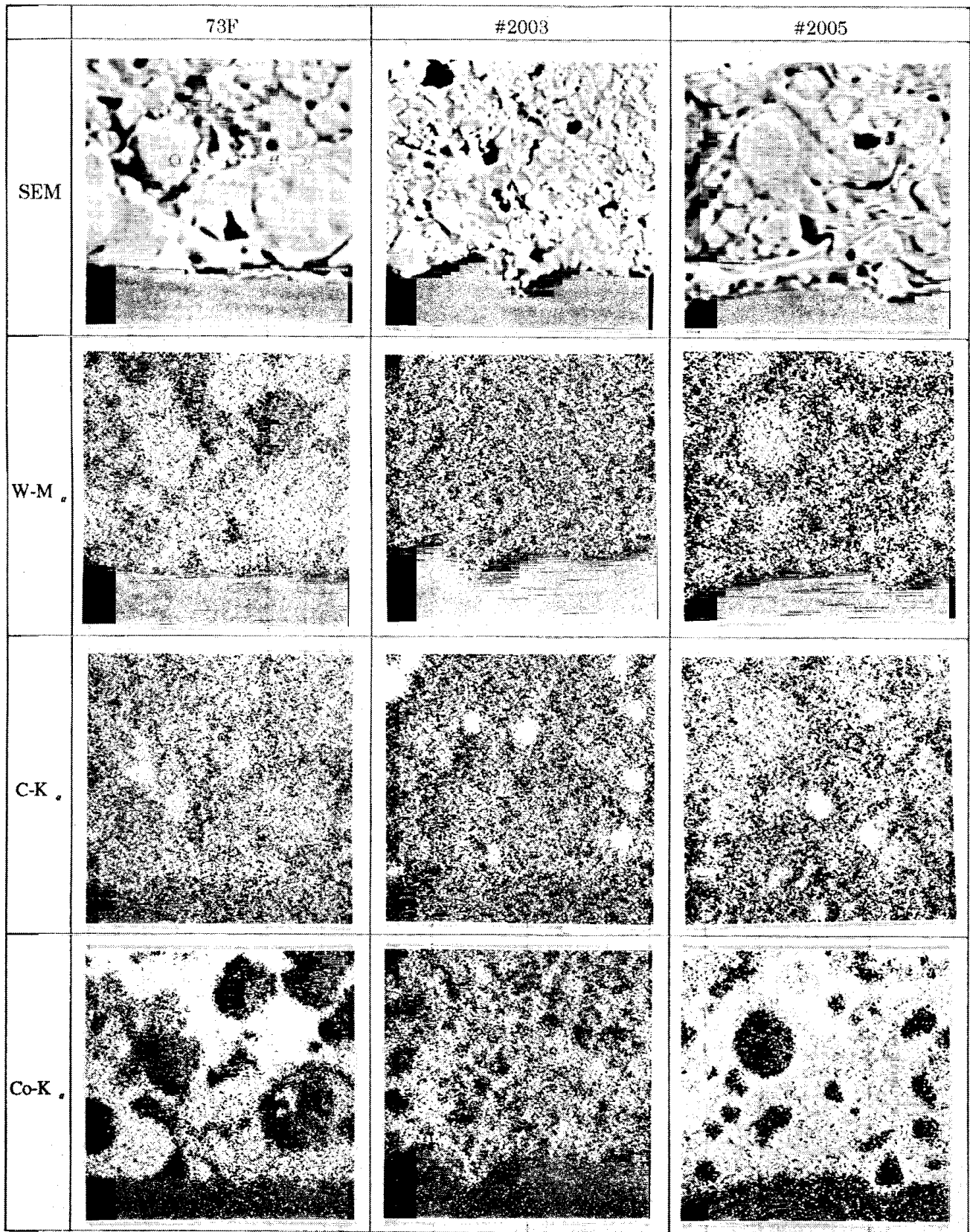


図5 #2005のX線回折結果



10 μm

図6 溶射皮膜断面の走査電顕写真とX線像

(1)式において2000Kでの自由エネルギーを計算すると $\Delta G = -24.96 \text{ kJ/mol}$ となり比較的容易に反応が進むことが推察される⁽⁵⁾。73F、#2005の溶射ではこの反応により一部のWCが分解し W_2C が生成していると思われる。しかし、(1)~(3)式は、あくまで平衡論的な計算であり、溶射現象では速度的に平衡状態ではない。このために、ピーク強度は低いもののCo、W、Cの複化合物、たとえば $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ などともわずかに生成している可能性がある⁽⁴⁾。

溶射皮膜断面の走査電顕写真と主成分元素のX線像を図6に示す。どの皮膜もCo中にWの炭化物が分散した組織になっている。皮膜組織を比較すると#2003、#2005、73Fの順で、皮膜組織中のWの炭化物が微細になっている。また、皮膜中の黒い部分は気孔であるが、これも少なくなっている。これは溶射材料の溶射中の溶融状態が異なることや溶射材料の粒径による影響であると思われる。また、超高速ガス溶射に皮膜では、粉末製造工程が異なる#2005と#2003の皮膜を比較すると#2003がより微細な組織になっている。溶射皮膜は溶融粒子が基材に衝突・凝固して形成される積層構造のために、溶融粒子の径が小さい、いかえれば原料粉末の粒径が小さい方が皮膜組織も微細になっている⁽⁶⁾。また、同じような粒径であっても図1に示したように、#2005と#2003では粉末の製造方法が異なり、仮焼結されている#2003の皮膜の方が原料製造時点でWの炭化物が微細に分散しているために皮膜中のWの炭化物が微細になっていると思われる。

溶射皮膜の密着力を測定した結果を図7に溶射皮膜の密着力試験の破壊形態の概略図を図8に示す。皮膜の密着力によって図8の(a)~(c)のような破壊形態を示す。超高速ガス溶射皮膜、プラズマ溶射皮膜ともにすべて接着剤で破断した。よって、絶対値としての比較はできなかった。

皮膜表面の表面荒さ測定結果を図9に示す。超高速ガス溶射で溶射を行った#2003、#2005は、平均荒さがともに約 $3 \mu\text{m}$ 程度であるのに対し、プラズマ溶射で溶射した73Fは平均荒さが約 $6 \mu\text{m}$ と約2倍の値を示している。この要因としては、前述したように溶射材料の粉末粒径の影響と思われる。

各溶射皮膜のマイクロビッカース硬度を測定した結果を図10に示す。同じ化学成分である73Fと#2005を比較すると超高速ガス溶射による#2005皮膜の方が硬度が高い。また、同じ超高速ガス溶射により作成した#2003と#2005を比較すると#2003の方が硬度が高い。これは、図6の走査電顕写真からわかるとおり皮膜組織の気孔が少なく緻密な皮膜になっていることと、#2003は仮焼結粉であったために、Wの炭化物がより微細に分散しているためであると思われる。

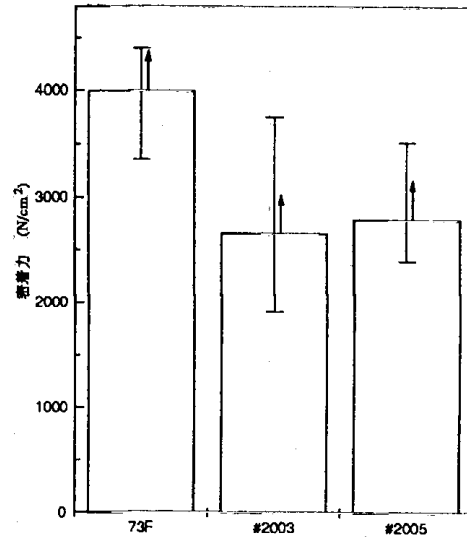


図7 溶射皮膜の密着力測定結果

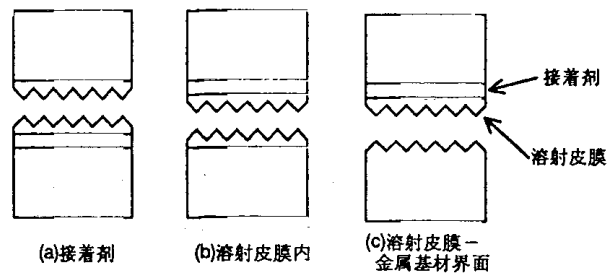


図8 溶射皮膜の密着力試験の破壊形態

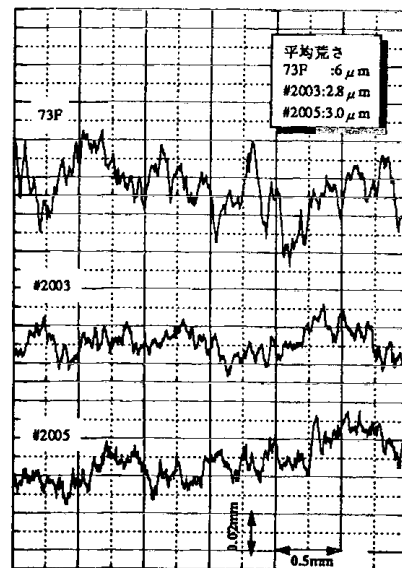


図9 溶射皮膜表面の粗さ曲線

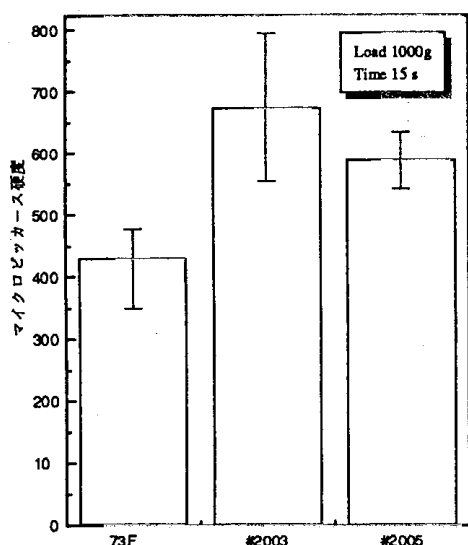


図10 溶射皮膜のマイクロビッカース硬度

4 結 言

プラズマ溶射装置及び超高速ガス溶射装置で作成したWC-Coのサーメット溶射皮膜の性状評価を行い、その結果以下の知見を得た。

- (1) 超高速ガス溶射により作成したWC-Co皮膜は、プラズマ溶射により作成したものよりマイクロビッカース硬度が高い。これは、超高速ガス溶射により作成した皮膜の方が、原料粉末の粒径が細かいこと、溶射中の飛行速度が速いことによって緻密な皮膜になるためである。
- (2) プラズマ溶射装置による73F及びDJによる#2005の溶射では、粉末段階ではみられなかったW₂Cが皮膜中に認められた。これは、溶射によりWCの一部が分解してW₂Cとなったためである。また、Coはアモルファス状になっていると思われる。
- (3) 表面荒さは、平均でプラズマ溶射皮膜が約6 μm、超高速ガス溶射皮膜が約3 μmであった。これは、原料粉末の粒径の影響であると思われる。

- (4) 金属基材との密着力測定では、すべての皮膜が接着剤部分から破断したため、絶対値での比較はできなかったが、接着剤の密着力より高い。

これらの結果から、サーメット溶射における超高速ガス溶射の優位性が確認された。

5 要 約

近年、溶射材料を音速以上に加速して溶射を行う超高速ガス溶射装置が実用化され始めた。本研究では、プラズマ溶射装置と超高速ガス溶射装置でWC-Co皮膜を作成し皮膜の性能評価を行った。その結果、超高速ガス溶射の皮膜では、気孔が少なく、微細なWの炭化物が分散した皮膜組織が得られた。また、硬度などの物性も優れており、サーメット溶射における超高速ガス溶射装置の優位性が確認された。

キーワード：プラズマ溶射 超高速ガス溶射 WC-Co 耐摩耗性

参考文献

- (1) 荒田吉明：セラミックス溶射と応用，日刊工業新聞社
- (2) 大森明：高エネルギー溶射の現状と動向，1993年大阪大学溶接工学研究所高エネルギー溶射研究センター公開研究シンポジウムプロシーディング，p33
- (3) 最新の溶射技術について：第一メテコ技術資料
- (4) WCサーメット溶射皮膜の性質とその応用：谷和美，溶射技術Vol. 9, No. 4, p57
- (5) 冶金物理化学：日本金属学会
- (6) 高橋幾久雄，川原正弘，橘秀一，瀬川晃児：溶射皮膜の性状に及ぼす溶射材料粒径と溶射条件について，岩手県地域フロンティア技術開発事業研究成果報告書 p15 (昭和62年)