

## 高速フレイム溶射 (HVOF) による超緻密超密着溶射技術の開発

Development of Extremely Fine High-Adhesion Coating Technology  
by High-Velocity Thermal Oxygen Fuel (HVOF) Spraying



技術開発センター  
古田 博昭  
Hiroaki Furuta

技術開発センター  
尾崎 健一  
Kenichi Ozaki

### 要旨

製鉄や製紙などの分野における工業用部品（ロール形状のもの）を対象とした硬質クロムメッキの代替プロセスを開発した。高速フレイム溶射を用いてWC系サーメット材を、高い硬度（HV900）に調整した基材へ、適正な条件下で溶射することにより、硬質クロムメッキと同等の転動疲労特性が得られることを確認した。また硬質クロムメッキと同等（Ra：0.003 $\mu$ m）の鏡面加工性を得るために、溶射材料の微粒子化に取り組み、皮膜中の気孔を低減させることに成功した。

さらに、溶射材料の微粒子化による材料の酸化や分解の問題は、溶射方法を改良して解決した。今回開発したプロセスは、従来、溶射が敬遠されてきた大きな負荷の使用環境や高い鏡面加工性が要求されるロール等への適用を可能とした。

### Synopsis:

We have developed the alternative process of the hard chromium electroplating for the industrial parts of roll-shape contained in the steel or paper making processes. It was confirmed that the rolling contact fatigue properties of the WC cermet coatings, which prepared on the base metal adjusted to the high hardness (HV900) by the high-velocity thermal oxygen fuel (HVOF) spraying with the optimized conditions, showed equivalent results to those of the hard chromium electroplatings. It was also possible that the mirror-like finishing of the coatings as like the surface in the hard chromium electroplating (Ra:0.003 $\mu$ m) was obtained by refining of thermal spraying materials which is able to reduce the porosity in the coatings.

Furthermore, the problems on the oxidation and the decomposition of the thermal spraying materials were solved by modifications of the thermal spraying methods. We are expecting that the developed process can be applied for the thermal spraying coating of rolls when those are used in the severe using conditions and are demanded the mirror-like finishing unable to adjust for the conventional thermal spraying technology.

### 1. 緒言

環境先進国の欧州では、環境負荷物質（特に6価クロム、鉛、水銀、カドミウム）を含む製品の使用を制限する働きが進められている。欧州連合(EU)では、2006年7月よりRoHS指令が施行され、6

価クロム、鉛、カドミウム、水銀、PBB、PBDEの計6物質について電子・電気機器への含有が禁止されている。このような欧州の政策動向に対して、企業活動のグローバル化に伴い、国内法への対応と同様の取扱いが必要となっている。我が国においても、

環境への負荷物質である6価クロムを、製造工程で使用する硬質クロムメッキが工業用の機械部品に広く普及している。

一方、人体や環境への配慮から、硬質クロムメッキの代替プロセスの研究は、古くから取り組まれているが、硬質クロムメッキの特徴である安価で、耐摩耗性、光沢性に優れている点は、どのプロセスも十分な結果が得られていない。代替プロセスとしての溶射は、材料の選択が自由で、機能性に富んだ皮膜が成膜できるため、以前より注目されている技術であるが、コストの上昇を伴うため、硬質クロムメッキが使用されるケースも多い。今後、環境問題に対する注目度が高まるにつれて、溶射はさらに重要性を増してくると思われる。

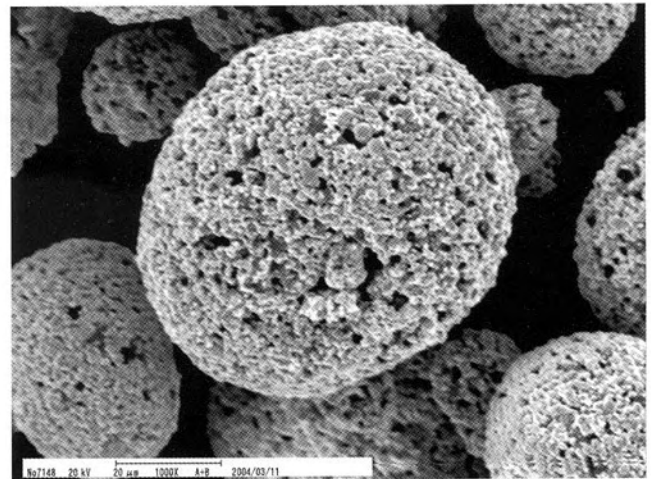
本研究では、製鉄や製紙などの分野で使用されているロール（ローラー）の表面を被覆する硬質クロムメッキの代替技術として、高速フレイム溶射の応用を検討した。ここで、研究の対象は、高い面圧下で使用されるロールや、カレンダーロールのような鏡面保持性が要求されるロールに限定した。

溶射の技術的な問題点として、硬質クロムメッキと比較すると、転動疲労環境下の密着性が低く、また、皮膜内に溶射特有の気孔が介在しているため、鏡面に仕上げることが出来ない点が挙げられる。そこで耐摩耗性に優れたWCサーメット溶射皮膜の基礎的な溶射特性を検討し、転動疲労特性および鏡面加工性の改善を試みた。目標値は硬質クロムメッキと同等の転動疲労回数を100万回、鏡面加工後の表面粗さをRa0.003 $\mu\text{m}$ とした。

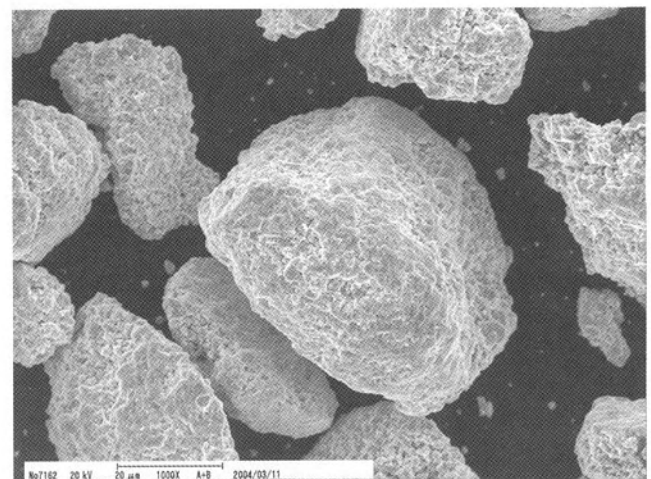
## 2. 溶射材料

高速フレイム溶射では、粉末状の溶射材料が使用される。溶射粉末の製造方法は、造粒焼結法、焼結粉碎法、アトマイズ法等の製法が主流である。本研究で用いる溶射材料はサーメットに分類され、その製造方法は、主に造粒焼結法と焼結粉碎法である。造粒焼結法と焼結粉碎法で製造した溶射材料の電子顕微鏡写真をFig.1に示す。Fig.1から製法の違いにより、溶射材料の表面積が大きく異なっていることが分かる。燃焼ガスやプラズマガス等の熱源を利用する溶射プロセスでは、溶射材料の表面積や粒子径が、溶射皮膜の特性に大きく影響することが分かっている。

Fig.2はHVOF（JP-5000）で成膜した皮膜の燃焼比と硬さの関係について、溶射材料の製造方法別にプロットしたものである。溶射材料の製法で比較すると、造粒焼結法の硬さが相対的に高く、理論燃焼比に近づくほど硬さが上昇している。低温域の熱源に分類されるHVOF（JP-5000）では、加熱されやすい造粒



(a) Agglomerated and sintered powders



(b) Sintered and crushed powders

Fig.1 SEM photographs of the powders with different manufacturing methods

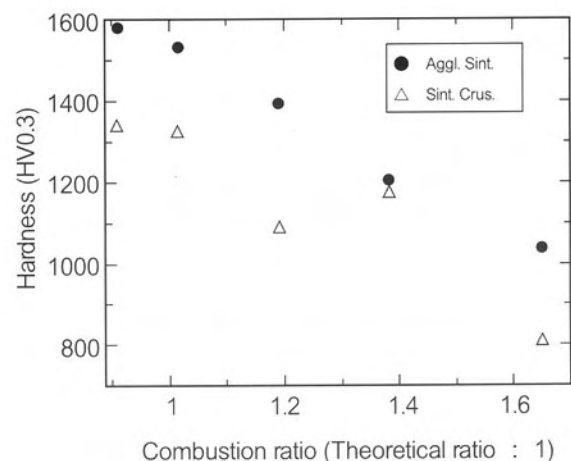


Fig.2 Relation between combustion ratio and hardness of coatings thermal sprayed by JP-5000

焼結粉が適していると考えられる。

溶射皮膜の密着性および鏡面加工性の改善を目的

として、造粒焼結法で製造した3種類の粒度の異なるWC系サーメット材料を準備した。材料粒度をTable 1に示す。

Table 1 Particle size of the thermal spraying materials ( $\mu\text{m}$ )

No.	AS-1	AS-2	AS-3
Particle size	15~45	1~10	0.5~1.5

※AS:Agglomerated and Sintered

### 3. 膜特性評価

#### 3-1 評価方法と供試材の製作

皮膜特性を溶射距離と燃焼条件、および材料の粒度との関係について検討した。評価は、マイクロ組織の観察(気孔率)と硬さの測定を行った。マイクロ組織の観察には、光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡(SEM)を、硬さの測定にはマイクロビッカース硬さ試験機を用いた。供試材は、 $60 \times 50 \times 3.2\text{t}$ のSPCC-S D材に、AS-1~3材を膜厚 $150 \sim 200 \mu\text{m}$ に溶射して製作した。溶射装置にはPRAXAIR-TAFA社のJP-5000を、独自に改良したものを使用した。AS-2~3材は、粒度分布が $10 \mu\text{m}$ 以下と細かく、一般的なディスクタイプの給粉機では給粉が困難であるため、AS-2材、AS-3材はそれぞれ、吸引タイプとスラリータイプの給粉機で送給した。

#### 3-2 AS-1材の溶射距離と燃焼条件との関係

AS-1材の燃焼圧力、燃焼比、溶射距離、および硬さと気孔率の関係を、Fig.3、4、5、および6にそれぞれ示す。

Fig.3、Fig.4から硬さと気孔率は、燃焼圧力と燃焼比に依存していることが分かる。燃焼圧力を高くするほど、また、燃焼比を理論燃焼比に近づけるほど、皮膜の硬さが上昇し、気孔率も低下している。また

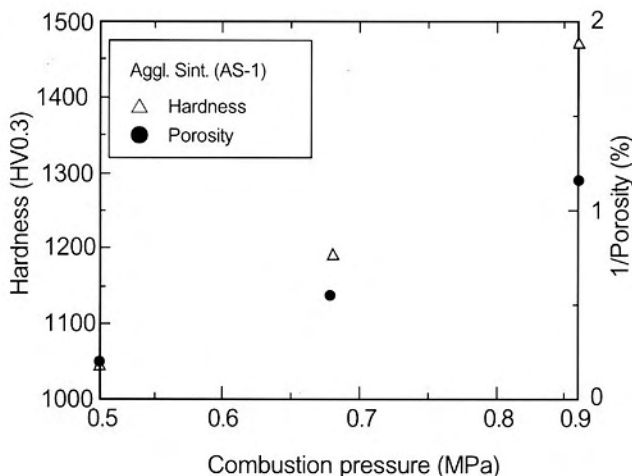


Fig.3 Relation between hardness, porosity and combustion pressure in AS-1

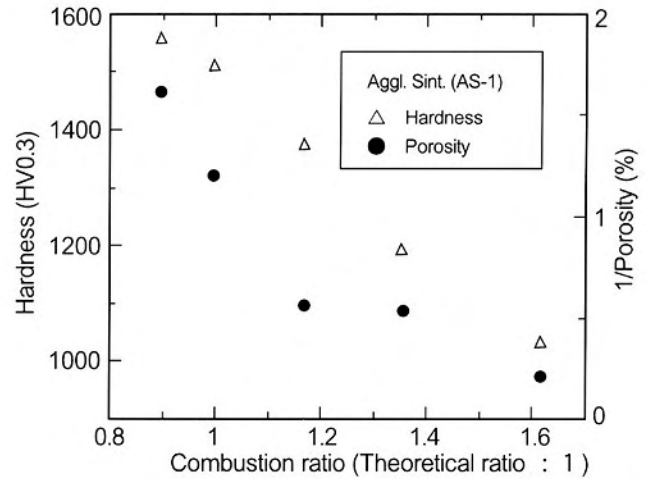


Fig.4 Relation between hardness, porosity and combustion ratio in AS-1

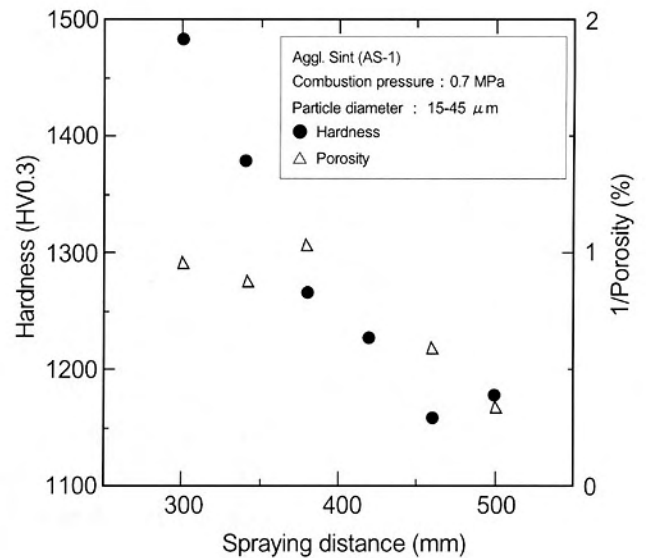


Fig.5 Relation between hardness, porosity and spraying distance in AS-1

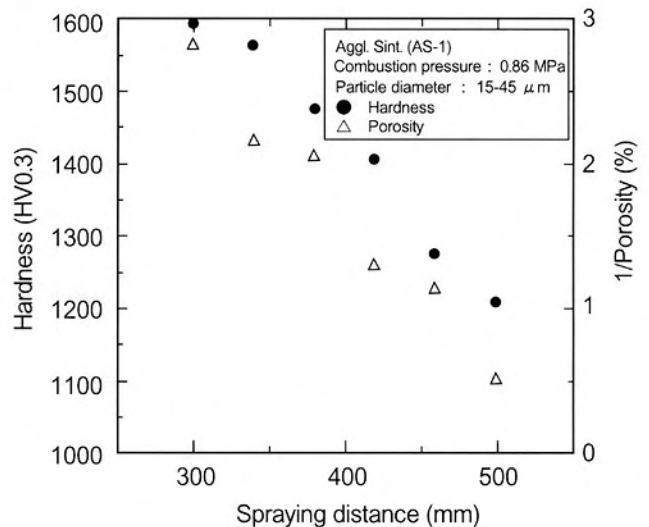


Fig.6 Relation between hardness, porosity and spraying distance in AS-1

溶射距離について300~500mmの範囲では、溶射距離が300mmで硬さが最も高く、気孔率の最も低い皮膜が得られる (Fig.5)。さらに燃焼圧力を上げ、溶射距離を300mmに近づけることで、気孔率が0.5%以下になる皮膜が得られる (Fig.6)。

### 3-3 AS-2材の溶射距離と燃焼条件との関係

AS-2材の燃焼圧力、燃焼比、溶射距離、および硬さと気孔率の関係をFig. 7, 8, および9にそれぞれ示す。

皮膜の硬さは、AS-1材と同様に、燃焼圧力、燃焼比、及び溶射距離に依存している。燃焼圧力を高くするほど、また、燃焼比を理論燃焼比に近づけるほど、AS-1材と同様に、皮膜の硬さは上昇しているが、溶射距離は近づけるほど、皮膜の硬さは上昇し、溶射距離が100mmにおいてAS-2材では、最高のビ

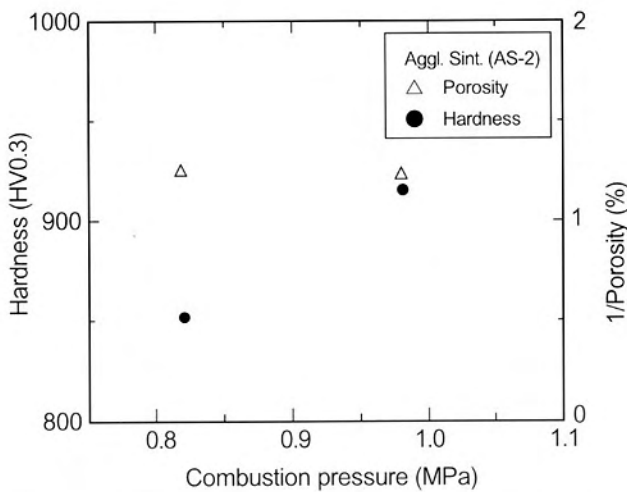


Fig.7 Relation between the hardness, porosity and combustion pressure in AS-2

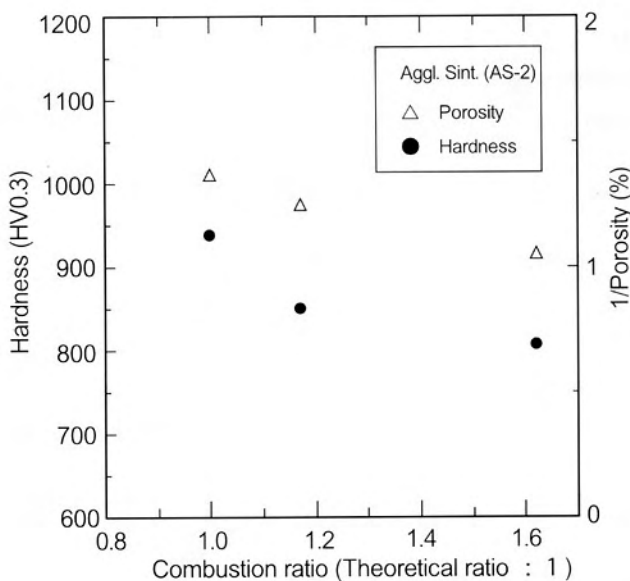


Fig.8 Relation between hardness, porosity and combustion ratio in AS-2

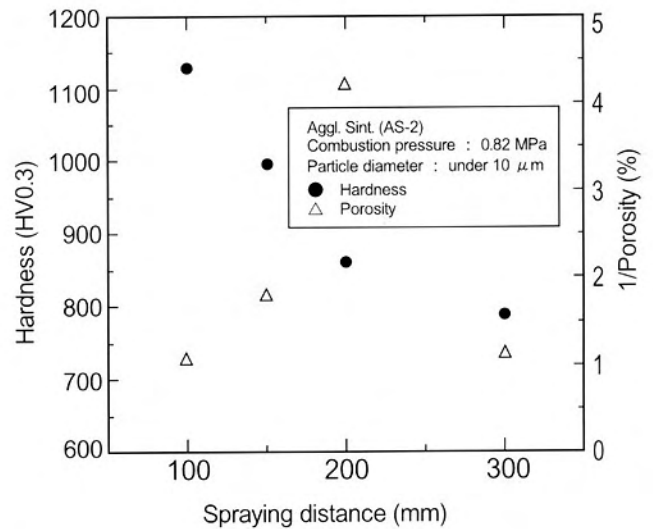


Fig.9 Relation between hardness, porosity and spraying distance

ッカース硬さ1100が得られる。

気孔率について、AS-1材とほぼ同様の傾向は得られているが、溶射距離を近づけると、溶射フレームの熱により皮膜が酸化する傾向から、溶射距離100~150mmで気孔率が増大している。溶射距離が100mmと、200mmの場合の光学顕微鏡写真をFig.10, およびFig.11に示す。

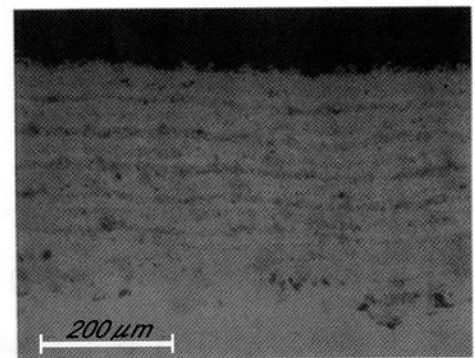


Fig.10 Photo of cross section of the sprayed coating at spraying distance of 100mm in AS-2

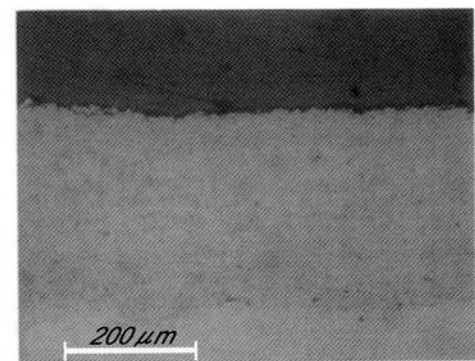


Fig.11 Photo of cross section of the sprayed coating at spraying distance of 200mm in AS-2

溶射距離が100mmでは、皮膜が層間で酸化しているに対して、200mmでは皮膜の酸化がなく0.3%弱の低い気孔率の皮膜が得られる。燃焼圧力を高くしても、気孔率はほとんど変化しないが、燃焼比を理論燃焼比に近づけると、気孔率は若干低下する。

### 3-4 AS-3材の溶射距離と燃焼条件との関係

AS-3材の燃焼圧力、燃焼比、溶射距離、硬さと気孔率の関係を、Fig.12、13、及び14にそれぞれ示す。

AS-3材の硬さについて、AS-1材、AS-2材とは異なり、燃焼圧力、燃焼比、溶射距離との依存性が認められなかった。得られた硬さはHV600程度で、三つの材料の中で最も低い硬さを示した。気孔率も硬さの場合と同様に、溶射条件との相関性は認められなかった。また、得られた気孔率は1.45%と、AS-1材とAS-2材に比較して高い数値を示した。超微粉末材料を用いることで、皮膜の気孔率が低下することを期待したが、スラリー化の分散に課題が残り、低い気

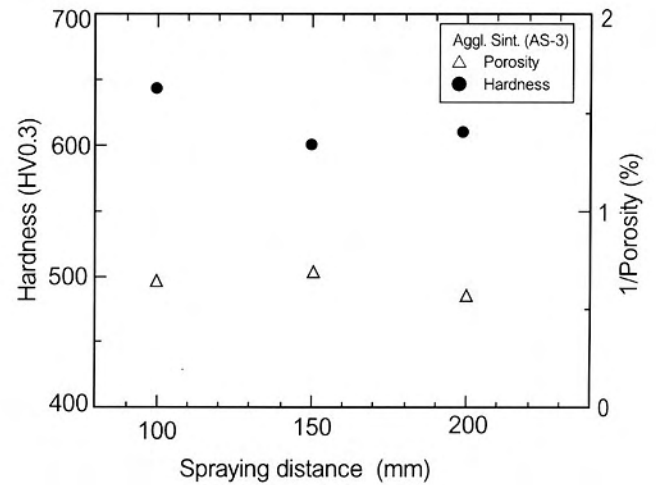


Fig.14 Relation between hardness, porosity and the spraying distance in AS-3

孔率の被膜を得るには至っていない。

次に、溶射距離が150mm以下の条件でのAS-2材は、溶射皮膜の酸化が認められたが、AS-3材では酸化が認められなかった。この現象は、粉末材料の供給媒体を気体から液体（例えば、メタノール、蒸留水）に変えたことにより、フレーム温度が低下したためと考えられる。粉末材料の微粉末化に伴い、過加熱による変質や分解の問題が懸念されたが、超微粉末材料には、フレーム温度を制御できるスラリー溶射が有効であることが分かった。

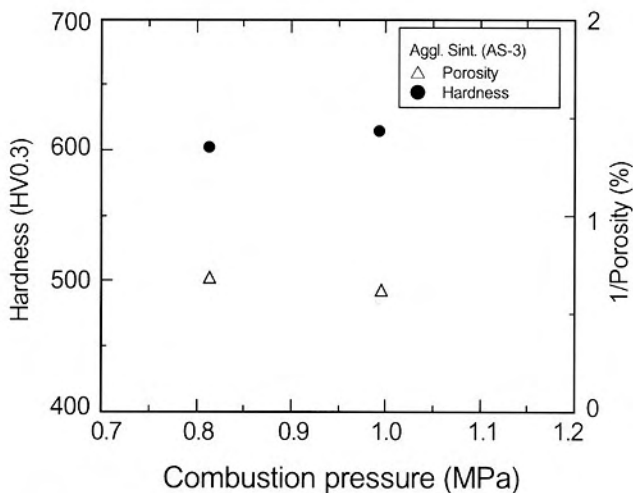


Fig.12 Relation between hardness, porosity and combustion pressure in AS-3

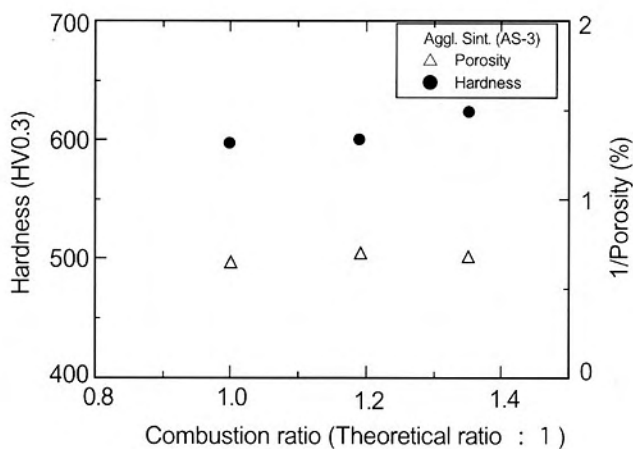


Fig.13 Relation between hardness, porosity and combustion ratio in AS-3

## 4. 転動疲労特性の改善<sup>1),2),3)</sup>

冷間圧延ロールとバックアップロールとの接触を想定した転動疲労試験を行い密着性を評価した。試験装置の概略をFig.15に示す。従来の溶射法では、硬質クロムメッキと比較して、1/2以下の密着性しか得られていない。転動疲労試験を行うにあたっては、費用と時間を要するため、簡易的な密着性の評価を落下球試験で行い、供試材を絞り込んだ。

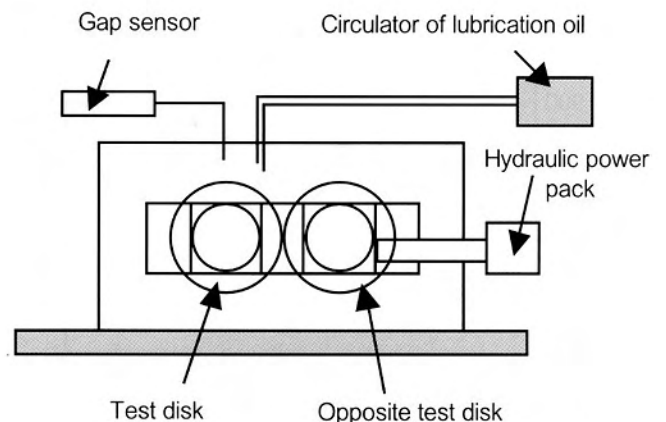


Fig.15 Schematic illustration of equipment for the rolling contact fatigue tests

落下球試験の概要は、当社技報「創る」No.11<sup>1)</sup>で説明しているため、本稿では省略する。AS-1材における基材硬さ、燃焼条件と落下球試験の結果をFig.16に示す。従来の溶射技術では、基材のビッカース硬さ600~700付近で密着性のピークとなり、それ以上の高い硬さの基材に溶射をした場合、密着性は低下するといわれている。しかし本研究の結果、特定の溶射条件下では、燃焼圧力を上げていけば、ビッカース硬さが700以上の基材上でも、密着性は大幅に改善されることが分かった。燃焼圧力が0.85 MPa、基材のビッカース硬さが900の場合、従来の密着性のピークと比較して、3倍以上の密着性が得られた。

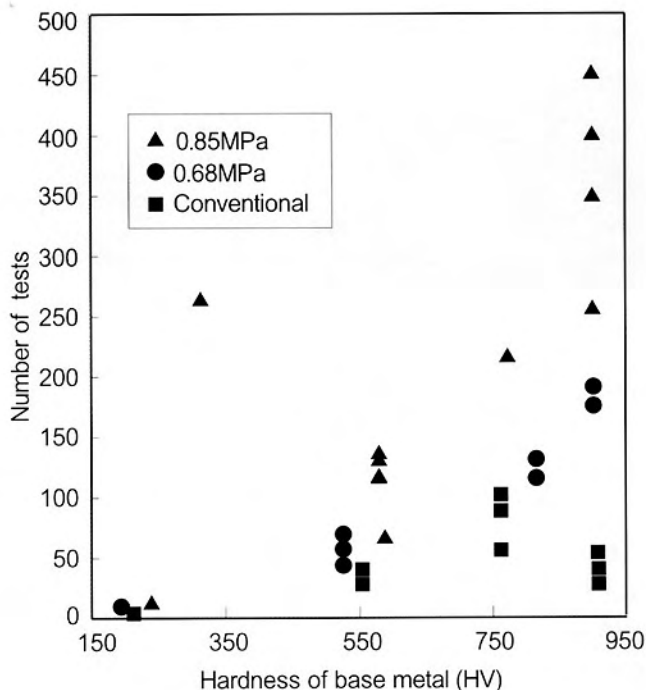


Fig.16 Results of the falling ball impact tests in AS-1

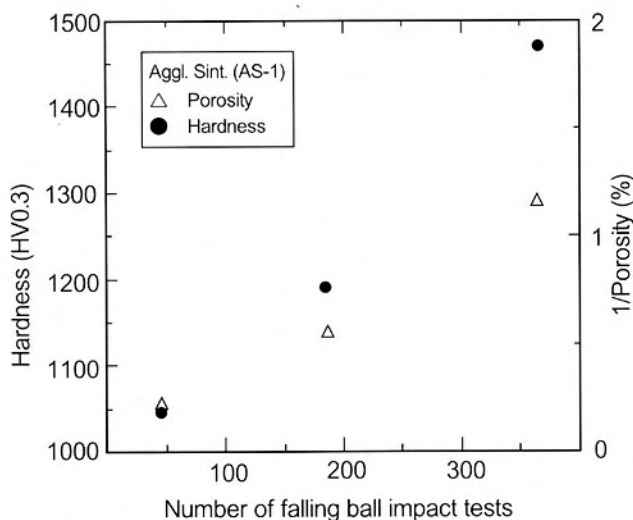


Fig.17 Adhesion strength by the relation between hardness porosity and number of cycles for falling ball impact tests in AS-1

前項で得られたAS-1の皮膜特性と、落下球試験の結果を整理すると、気孔率が低く硬さが高い皮膜の密着性が特に優れていることも分かった。Fig.17にAS-1の皮膜特性と落下球試験の結果を示す。

この試験結果により供試材を、従来の溶射条件、燃焼圧力0.68 MPa、0.85 MPaの3水準に絞り込み、転動疲労試験により皮膜の密着性を評価した。供試材は、SUJ-2鋼を焼入れによりビッカース硬さ740~780に調整したΦ30×10 tの基材に溶射した後、円筒研削により膜厚を100 μmに調整した。相手材は、供試材と同様に調整したSUJ-2鋼で、Φ30×10 t (先端1 t)の形状のものを用いた。試験条件は、ヘルツ応力が250 kgf/mm<sup>2</sup>、試験速度が1700 r.p.m、潤滑にマシン油を用いて、20万回毎に皮膜剥離の有無を確認しながら皮膜が剥離するまで繰り返した。この転動疲労試験の結果をFig.18に示す。従来の溶射条件では、20万回で皮膜が剥離しているのに対して、燃焼圧力を上げることで従来の約5倍に向上し、硬質クロムメッキレベルの100万回に達している。

試験後の供試材をFig.19に示す。またビッカース硬さが900で、Φ80×10 tの基材における評価試験でも、硬質クロムメッキと同等の結果が得られた。落下球試験の結果と同様に、特定の燃焼圧力の高い条件下

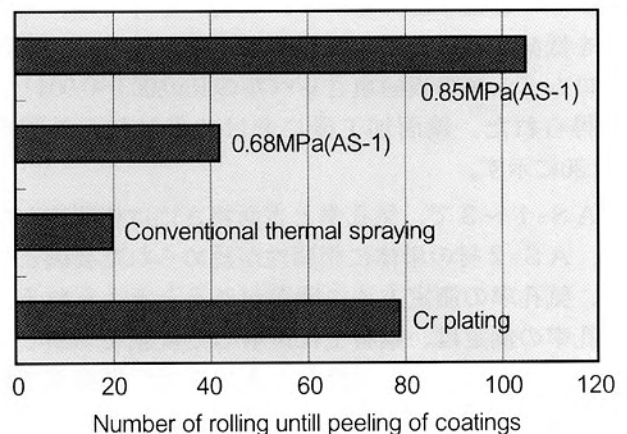


Fig.18 Results of the rolling contact fatigue tests

で溶射して、気孔率が低く緻密な皮膜を成膜することにより、硬質クロムメッキのレベルと同等の転動疲労特性が得られた。なおAS-2材においても同様の結果が得られている。

## 5. 鏡面加工性の改善

硬質クロムメッキを鏡面に仕上げた場合、一般には表面粗さ：Ra 0.003 μmが得られるといわれている。実際にΦ100×200Lの鋼材で、硬質クロムメッキを被覆して鏡面に仕上げたところ、表面粗さ：Ra 0.003~

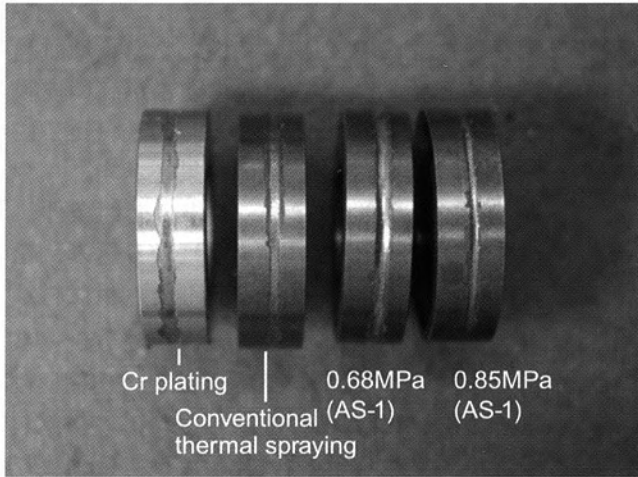


Fig.19 Appearance of specimens after rolling contact fatigue tests

0.004  $\mu\text{m}$ が得られた。表面粗さの測定には、東京精密製のSURFCOM 130Aを用いた。

溶射皮膜の鏡面加工性は、皮膜内に介在する気孔や加工中に欠落する粒子に阻害されると考えられるため、AS-1～3材の気孔率と表面粗さとの関係について評価し、この鏡面加工性の改善を試みた。供試材は、硬質クロムメッキと同様に、 $\Phi 100 \times 200$  Lの鋼材に、AS-1～3材を溶射して鏡面に仕上げた。この表面粗さの測定結果をTable 2に示す。この測定結果から、AS-1～3の気孔率と表面粗さには、相関がないと見なされる。AS-2材の単体では、気孔率を低減することにより鏡面加工性が向上し、硬質クロムメッキの表面粗さレベルのRa0.003～0.004  $\mu\text{m}$ が得られた。鏡面加工後における供試材の外観をFig.20に示す。

AS-1～3で、気孔率と表面粗さには相関性がなく、AS-2材の単体に相関性が認められた要因として、気孔率の測定方法に問題があると考えられる。気孔率の測定は、鋼材上に溶射した皮膜を切断して、樹脂に埋め込み後に研磨したものを光学顕微鏡で観察し、画像解析により気孔率を算出している。この方法では、溶射皮膜中に内在する気孔のみを算出し

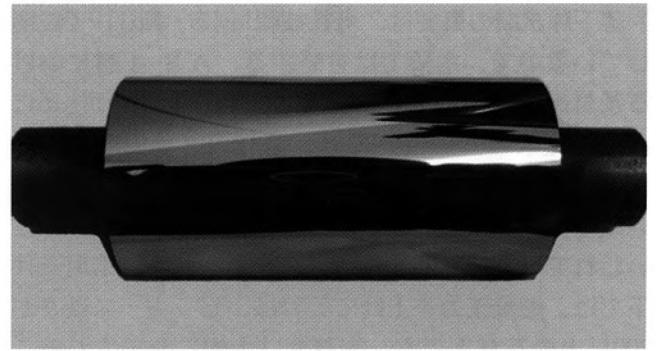


Fig.20 Appearance of specimen after mirror-like finishing

ているのではなく、加工中に欠落した粒子も気孔として算出していると考えられる。換言すれば、AS-1材では材料の粒径が大きいので、熔融されずに成膜された粒子で、鏡面加工中に欠落し易いものが比較的多く介在しているので、真の気孔率との測定誤差が大きくなったと推察される。一方AS-2材では、材料の粒子が細かいので、粒子が十分に熔融され、真の値に近い気孔率が測定できたものとする。

以上の結果から、溶射皮膜の鏡面加工性を向上させるためには、材料の粒度を微粒子化することと、溶射皮膜内の気孔率を低減することが有効であると結論づけられる。

Table 2 Measurement result of surface roughness

Spraying materials	Spraying conditions			Porosity (%)	Surface roughness Ra ( $\mu\text{m}$ )			
	Combustion ratio	Combustion pressure(MPa)	Spraying distance(mm)		①	②	③	Average
AS-1	1.13	0.86	380	0.97	0.008	0.007	0.008	0.008
AS-1	1.13	0.86	300	0.38	0.007	0.008	0.008	0.008
AS-2	1.35	0.86	250	0.58	0.006	0.006	0.005	0.006
AS-2	1.35	0.82	200	0.24	0.003	0.003	0.004	0.003
AS-3	1.35	0.82	150	1.45	0.013	0.015	0.015	0.014
Cr plating	—	—	—	—	0.003	0.003	0.003	0.003

## 6. 結言

- (1) AS-1材では、溶射距離が300 mmで、燃焼比を理論燃焼比に近づけることにより、気孔率が0.5%以下の、緻密な溶射皮膜が形成出来ることを実証した。
- (2) AS-2材では、特に溶射距離で皮膜の特性が左右され、溶射距離が200mmで、気孔率は0.24%を示し、最低値となることを明らかにした。
- (3) 超微粉末のAS-3材を用いて、溶射皮膜の緻密化を検討したが、粉末の分散性に問題が生じ、硬さと気孔率が共に満足できる結果を得るには至らなかった。しかし、分散化の媒体に液体を用いることにより、溶射皮膜の酸化を抑制できることを示した。
- (4) ビッカース硬さが700~900の基材に、0.85 MPaの燃焼圧力で、AS-1材を特定の条件で溶射することにより、硬質クロムメッキと同等レベルの転動疲労特性が得られること、及びAS-2材でも同様に、燃焼圧力の高い特定の条件下で溶射することにより、転動疲労特性が大幅に改善することを明らかにした。
- (5) WCサーメット溶射で、ビッカース硬さ700~900の基材上に、燃焼圧力の高い特定条件下で溶射した気孔率が低く硬さが高い皮膜では、硬質クロムメッキと同等レベルの転動疲労特性が得られることを実証した。
- (6) AS-2材を溶射距離が200mmの条件で溶射することにより、硬質クロムメッキと同等レベルの鏡面加工性が得られることを実証した。
- (7) 高速フレーム溶射の皮膜特性は、材料の粒径に大きく影響され、特に材料が微粒子化されると、溶射条件に敏感になり、適正条件は極めて狭い範囲になることが分かった。

## 7. 謝辞

本研究開発は、平成16年に中国経済産業局殿より交付されました中小企業研究開発費補助事業により行われたものです。ここで、中国経済産業局殿へ改めて厚く御礼申し上げます。

## 参考文献

- 1) 古田博昭,尾崎龍宏：製鉄プロセスロールへの高速フレーム溶射(HVOF)の応用,フジコー技報-tsukuru No.11 (2003) 41
- 2) 出羽昭夫,新田正寛,豊田政男：転動荷重下での表面処理皮膜の破壊機構,溶接学会論文集第13巻第1号 (1995) 145-149
- 3) 出羽昭夫,新田正寛,豊田政男：転動荷重下での表面処理皮膜の破壊挙動,溶接学会論文集 第13巻第1号 (1995) 139-144