

技術論文

HVOF 溶射皮膜の特性に及ぼすバレル形状の影響 Effect of Barrel Shape on Characteristics of HVOF Coatings



技術開発センター
基盤技術開発室
係長 野村 大志郎
Daishiro Nomura

技術開発センター
基盤技術開発室
主任 増住 大地
Daichi Masuzumi

技術開発センター
基盤技術開発室 主任
博士(工学) 坂口 昇平
Shohei Sakaguchi

技術開発センター
基盤技術開発室
課長 藤田 和憲
Kazunori Fujita

技術開発センター
センター長
博士(工学) 永吉 英昭
Hideaki Nagayoshi

要旨

高速フレーム溶射法は他の溶射法に比べ、熱変質の少ない緻密な膜が形成出来る。溶射ガンの内部を溶射粉末が通る構造から、バレルの長さおよび形状が皮膜の品質に与える影響は大きい。そこで本件では、バレル先端の形状が皮膜特性に及ぼす影響について調査した。末広型および、先細型のバレルを用いた溶射皮膜について気孔率、密着力、皮膜の組成を評価した。その結果 WC-12Co および SFNi5 では、バレル先端の口径に比例して、皮膜の気孔率は増加した。また、SFNi5 においては、バレル先端の口径を狭めることで密着力の低下することがわかった。

Synopsis:

High Velocity Oxygen Fuel (HVOF) thermal spray method has the dense coatings with a little heat deterioration compared with the others thermal spraying methods. From the structure of spray gun which the thermal spraying powder flows along with inside of gun, the length and shape of a barrel have great influence on the coating's quality. In this paper, it is considered how the coating's characteristic would be affected by form change at the tip of a barrel. We investigated the coatings produced by the HVOF thermal spraying method using the barrel with spread tip and narrow tip. Then we evaluated the film's porosity, bonding strength, and composition by comparing with the conventional coatings. As a result, the tip form of the barrel have influence on the film's porosity and bonding strength for WC-12Co and SFNi5.

1. 緒言

1980年代に Blowing によって開発された高速フレーム溶射(High Velocity Oxy-Fuel: 以下、HVOF と記す)は航空機やガスタービン分野をはじめ製鉄、製紙分野などで耐摩耗、耐食性コーティング技術として用いられている¹⁾。

HVOF の構成は Fig.1 の通りである。外部から供給された酸素および燃料は、チャンバー内で燃焼され、高温・高圧なガスを発生する。発生したガスは細かいノ

ズルで絞られ、さらにバレルを通るうちに高速のジェット噴流となる。原料粉末はこの高速のガスの流れに乗り、加熱されると同時に高速でガンから噴射され、基材に積層することで皮膜が形成される。この時、フレーム温度は 2300~2900K、粒子速度は 550~800m/s と、大きな運動エネルギーおよび適度な加熱が行われる事から、従来の溶射に無い、熱変質の少ない緻密な膜が形成出来る²⁾。

溶射ガンの内部を溶射粉末が通るプロセスから、バ

レルの長さおよび形状が皮膜の品質に与える影響は大きい。一般的にバレルを長くすれば、皮膜は緻密化しやすいが、低融点材料を用いた場合には、バレル内壁への材料付着による閉塞およびスピittingを招きやすいという課題がある。そのため、バレルの閉塞を防止するために、バレル先端を末広型にするといった試みがなされている。また、先端が末広型のバレルを用いることで、溶射フレームジェットの膨張状態の調整を行い、皮膜の品質を向上させる試みもなされている^{3,4)}。しかし、バレル先端形状の最適設計および、バレル先端形状の変更に伴う不具合点については、十分な検討がなされていない。そのため、バレル先端の形状変化により溶射皮膜の耐摩耗性の低下や、密着性の低下が引き起こされている可能性もある。よって、本研究ではバレル先端形状を変えて溶射する事によって、バレルと種々の溶射皮膜特性との関係性について考察した。溶射材料として、HVOFにおける代表的な溶射材料である WC-12Co、高合金系の優れた耐食性材料である NiCrMoFeCo 合金、耐摩耗性、耐高温酸化性に優れる SFNi5 を用いた。

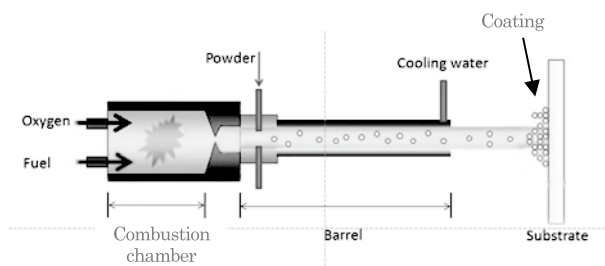


Fig.1 Schematic illustration showing structure of HVOF thermal spray gun

2. 試験方法

2-1 バレル長さおよびバレル先端形状

用いたバレルの仕様を Table1 に示す。また、利用したバレルの概要図を Fig.2 に示す。Fig.2 に示したバレル a)はバレルの入側と出側の径が変わらない形状である。バレル b)はバレル入側に比べてバレル出側の径が広がっている。バレル c)はバレル入側に比べて、バレル出側の径が狭くなっている。

2-2 溶射条件

溶射条件は使用する材料、基材の種類によって、変更するべきではあるが、今回はバレル形状の差異による皮膜特性の変化を調査する目的のために、酸素および灯油の供給量(燃焼条件)は全て一定とした。灯油量は 0.32L/min.に固定し、理論燃焼比に対して、酸素リッチになるよう酸素を供給し、燃焼室内の圧力が 0.68MPa になるように調整した。また、バレル先端と基板との距離を 380mm に調整した。

Table 1 Specification of barrel

No.	Barrel length(mm)	Barrel shape	Exit diameter(ϕ mm)
1	63.5	Straight	11.1
2	101.6	Straight	11.1
3	203.2	Straight	11.1
4	101.6	Small spread	12.9
5	101.6	Large spread	13.4
6	101.6	Narrow	10.5

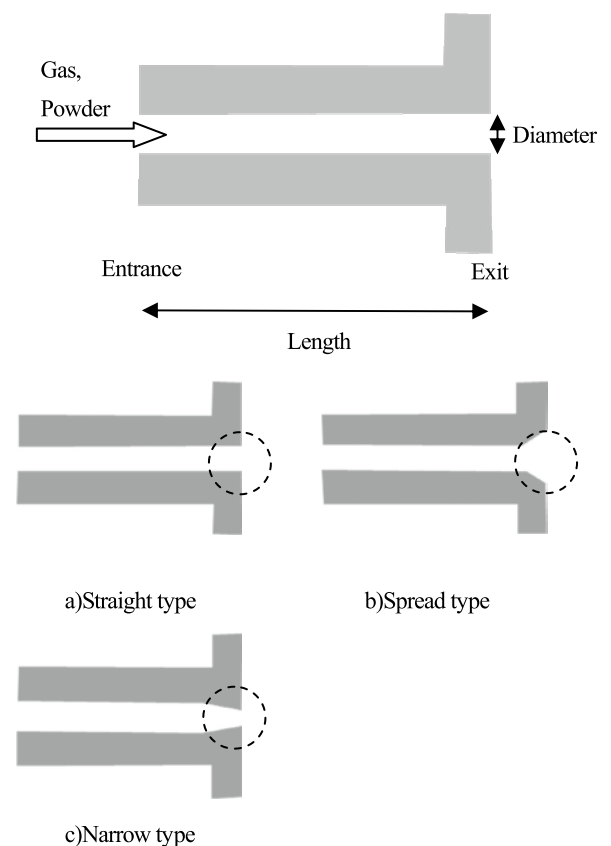


Fig.2 Schematic illustration showing HVOF thermal spray gun with barrels of three different types

2-3 評価方法

2-3-1 溶射皮膜の断面観察および気孔率測定

Table1 に示した 6 種類のバレルを用いて溶射皮膜を作製した。溶射材料は WC-12Co、NiCrMoFeCo 合金、SFNi5 を用いた。50mm×60mm×3.2mm の SS400 材を基材として、溶射皮膜の膜厚はそれぞれ 200 μ m とした。また、気孔率の測定については、溶射皮膜をレーザー顕微鏡(Laser Scanning Microscope : KEYENCE)を

を用いて観察した後に、断面画像を画像解析により二値化する事で、暗部面積を気孔として評価した。

2-3-2 溶射皮膜の密着性評価

溶射皮膜の密着性評価については、「JIS H 8402 溶射皮膜の引張密着強さ試験方法」に準じて行った。WC-12Co 溶射皮膜の密着強度は 12.5kgf/cm^2 以上であり⁵⁾、接着剤の接着強度を凌駕するため、評価が困難である。そこで、溶射材料は接着剤の強度以下の密着強度である SFNi5 を用いた。バレル長さ 101.6mm、バレル出口径の異なる 4 種類のバレル(No.2, No.4, No.5, No.6)を用いて溶射皮膜を作製した。溶射サンプルは、給粉量 80g/min. と 130g/min. の 2 条件で作製した。引張密着強さ試験概要を Fig.3 に示す。片丸棒は SS400 で作製し、サイズは $\phi 40\text{mm} \times 50\text{mm}$ に統一した。片丸棒の一片に溶射皮膜を $300\mu\text{m}$ 成膜し、別の片丸棒の一片はブラスト処理により粗面化した。加工面通しを接着する事で、試験材を作製し、Fig.3 で示したように引っ張り、皮膜が破断した時点の荷重を基に密着強さを算出した。算出式は以下の通りである⁶⁾。

$$F=P/A$$

ここで、F は Bonding strength(kgf/cm^2)、P は Breaking load(kgf)、A は Thermal spray area(cm^2)である。接着材は 3M 社の「Scotch Weld SW2214」を用いた。評価は 3 回行い、平均値を密着強さとした。また、最高値、最低値をばらつきとして示した。

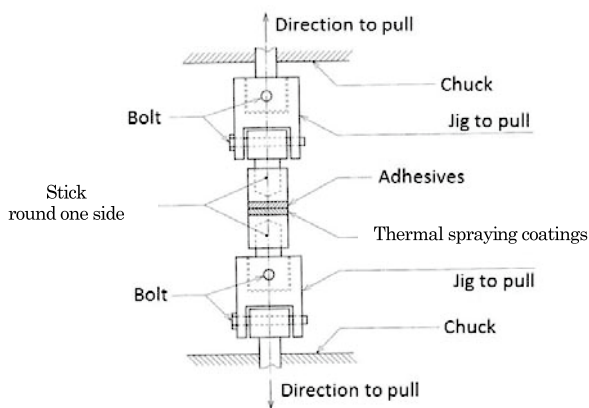


Fig.3 Outline of bonding strength measurement⁷⁾

2-3-3 XRD による溶射皮膜の組成変化評価

Table 1 に示した No.1, No.2, No.3 バレルを用いて、SS400 基材上に溶射皮膜を $200\mu\text{m}$ 成膜した後、溶射皮膜表面を XRD により定性分析した。溶射材料としては、3 種の溶射材の中で、溶射前後で最も組成変化の起こりやすい WC-12Co を用いた。XRD は化学繊維研究所が所有する「X'Pert PRO : PANalytical」を利用した。

2-3-4 溶射皮膜の硬度評価

Table1 に示した No.2, No.4, No.5, No.6 バレルを用いて溶射皮膜を作製した。溶射材料は WC-12Co, SFNi5 を用いた。 $50\text{mm} \times 60\text{mm} \times 3.2\text{mm}$ の SS400 材を基材として、溶射皮膜の膜厚はそれぞれ $200\mu\text{m}$ とした。溶射皮膜を切断し、溶射皮膜断面を研磨後、機械電子研究所が所有する「Micro Hardness Tester : MATSUZAWA SEIKI」を利用して、マイクロビッカース硬度測定を行った。端子針の荷重は 300gf に設定した。

3. 実験結果および考察

3-1 皮膜特性に及ぼすバレル長さの影響

バレル長さを変化させて溶射した皮膜について、気孔率を測定した結果を Fig.4 に示す。WC-12Co については、バレルを長くするほど、皮膜の気孔率は低下した。SFNi5 については、バレル長さを 63.5mm から 101.6mm に変更する事で気孔率は 3.2% から 2.1% へ低下したが、101.6mm から 203.2mm へ変更しても気孔率は低下しなかった。一方 NiCrMoFeCo 合金については、バレル長さ 63.5mm においてすでに皮膜は緻密であり、バレル長さの変化による気孔率の増減は無かった。

また、作製した WC-12Co 皮膜を XRD により、定性分析した結果を Fig.5 に示す。WC の分解生成物である W_2C と WC のメインピーク(WC : 35.64° , W_2C : 39.80°) 高さの比 $\text{W}_2\text{C}/\text{WC}$ は、バレル長さ 63.5mm の時 0.067、101.6mm の時 0.117、203.2mm の時 0.205 であり、バレルを長くするほど分解生成物である W_2C が多く混在している事から、バレルが長くなるほど溶射材料が加熱されている事が分かる。

ここで、各材料の物性を見てみると、Co は融点 1495°C 、硬度は HV250、SFNi5 は融点 1050°C 、硬度 HV700、NiCrMoFeCo 合金は融点 1350°C 、硬度 HV170 である⁸⁻⁹⁾。WC-12Co については、バレルを長くするほど、Co が加熱溶融され、同時に WC の粒子速度が上昇するため、ピーニング効果により気孔率の低い皮膜が形成されるのに対し、NiCrMoFeCo 合金は Co に比べ、低融点材料であり、かつ硬度も低いため、緻密な皮膜を形成するのに、WC-12Co ほどの熱エネルギーおよび粒子速度を必要としなかった。また、SFNi5 については、低融点材料ではあるが、高硬度材料であるため、緻密な皮膜を形成するためには、粒子速度(衝突エネルギー)の増大が必要であると推測される。

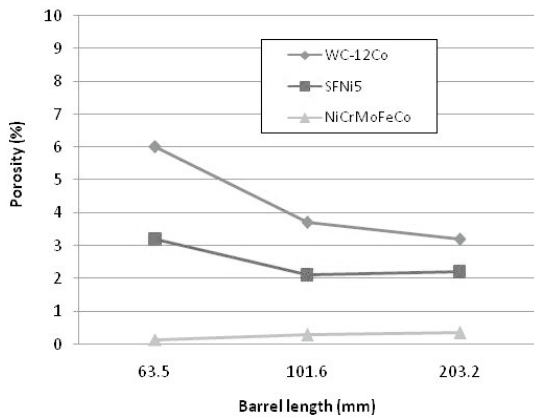


Fig.4 Effects of barrel length on coating porosity for different spraying materials

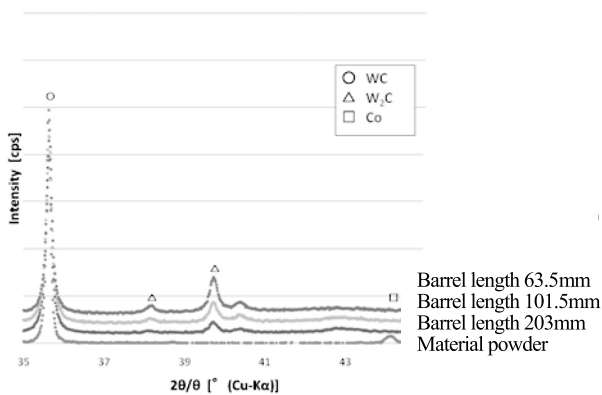


Fig.5 Result of XRD analysis showing effect of barrel length for WC-12Co thermal sprayed specimen

にすることでフレームジェットは適正膨張状態になり、フレーム温度の低下および粒子速度の増大が引き起こされた結果、材料が十分に溶融出来ず、気孔率が増大したと考えられる。また、粒子速度の増大により、WCの衝突により皮膜中のCoが塑性変形したため、皮膜中にWC粒子が均一に分散され、皮膜硬度が増大したと考えられる。バレル出口径をφ13.4mmと更に拡大したときには、フレームジェットは適正膨張状態から過膨張状態に移行し、粒子速度の低下が引き起こされた結果、気孔率および皮膜硬度が低下したと考えられる。SFNi5について、皮膜の気孔率と硬度の間には相関関係が見られ、皮膜の気孔率が増大するほど、硬度は低下した。

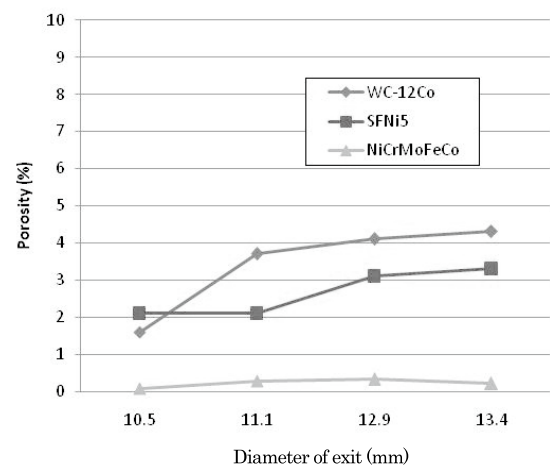


Fig.6 Effects of exit diameter on coating porosity for different spraying materials

3-2 皮膜特性に及ぼすバレル出口形状の影響

Fig.6 にバレル出口径を変えた時の気孔率を示した。WC-12Co および SFNi5 については、バレル先端の口径を広くするほど、気孔率は増加し、口径を狭くするほど気孔率は低下した。Fig.7 に WC-12Co の断面画像を示す。一方、NiCrMoFeCo は、本溶射条件下において、容易に緻密化しており、バレル形状に対して大きな差異は見られなかった。Fig.8 に、バレル出口径を変えた時の WC-12Co および SFNi5 皮膜のビッカース硬度測定結果を示す。WC-12Co 皮膜について、バレル出口径φ10.5mmの時、HV1203、φ11.1mmの時、HV1129、φ12.9mmの時、HV1286、φ13.4mmの時、HV1149であった。バレルの出口径がφ11.1mmであるストレートバレルを用いた時、溶射フレームジェットは不足膨張状態であり³⁾、バレル出口径をφ10.4mmにすることでフレームの膨張はより過不足になる。その結果、バレル出口径をφ10.4mmにすることでフレーム温度の増大および粒子速度の低下が引き起こされ、材料が加熱溶融した結果、緻密であり、硬度の高い皮膜が形成されたと考えられる。一方、バレル出口径をφ12.9mm

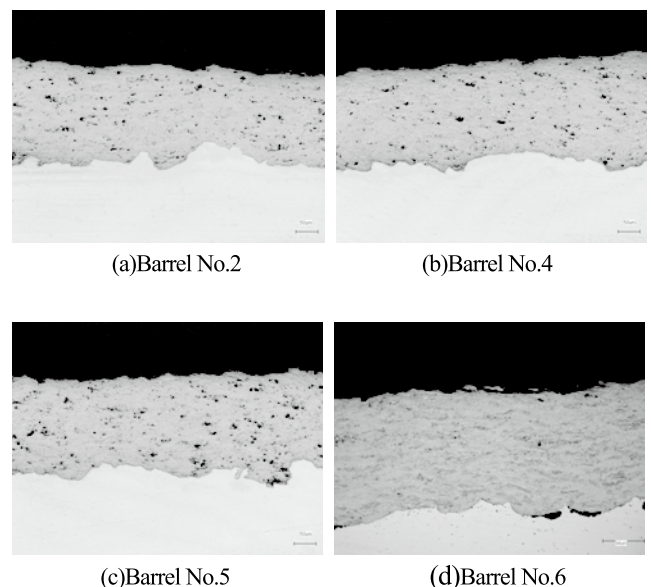


Fig.7 Cross sectional microstructures of WC-12C thermal sprayed specimens with different barrel length

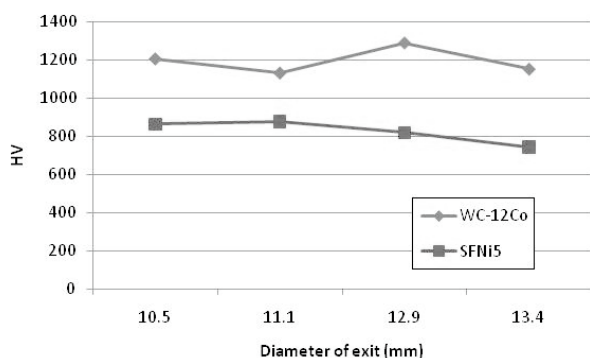


Fig.8 Result of exit diameter on vickers hardness of coatings for different spraying materials

Fig.9にSFNi5を溶射材として用いた時の、バレル形状に対する皮膜の密着力を示した。給粉量80g/min.で、皮膜の密着力はバレル出口径φ10.5mmの時、4.9kgf/cm²、φ11.1mmの時、6.9kgf/cm²、φ12.9mmの時7.9kgf/cm²、φ13.4mmの時、7.3kgf/cm²であった。フレームジェットが適正膨張状態となり、粒子速度が最も速いφ12.9mmの時、密着力は最大となり、フレームジェットが不足膨張、過膨張状態になることで、粒子速度は低下し、それに伴い密着力も低下した。溶射皮膜の基材との密着力が、フレーム温度では無く、粒子速度に大きく依存していることが明らかになった。バレル出口径がφ10.5mmの時、密着力が大きく低下した原因としては、粒子速度の低下と共に、材料が加熱溶融され緻密な膜が形成されたため、皮膜中に引っ張り応力が残存したためと推測される。

給粉量を80g/min.から、130g/min.へと増加した時、いずれのバレルを用いても、密着性の低下が顕著に見られた。皮膜の断面を観察すると、気孔率の増大が見られたことから(Fig.10)、給粉量の増加に伴い、材料の加熱温度の低下および粒子速度の低下が引き起こされたと予想される。

また、出口径がφ10.5mm、φ11.1mm、φ12.9mmのバレルを用いた時には繰り返し試験を行っても密着力のばらつきは小さかったが、φ13.4mmのバレルを用いた時は、密着力のばらつきが大きかった。バレル出口を末広型にしたことで、バレル中央部とバレル外周部との距離が広がり過ぎたため、フレーム速度の差が広がり¹⁰⁾、皮膜を形成する材料粒子の溶融状態および基材とのアンカー効果の強弱が発生したため、皮膜特性が均一化されなかったと考えられる。バレル出口を広げることで粒子速度が増大した結果、皮膜の密着性は向上するが、過度に広げることは、皮膜品質の均一化を阻害する可能性がある事が示唆された。

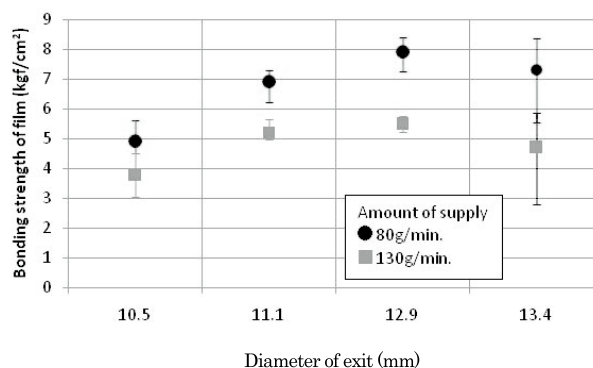


Fig.9 Effects of exit diameter and powder feed rate on bonding strength of coatings

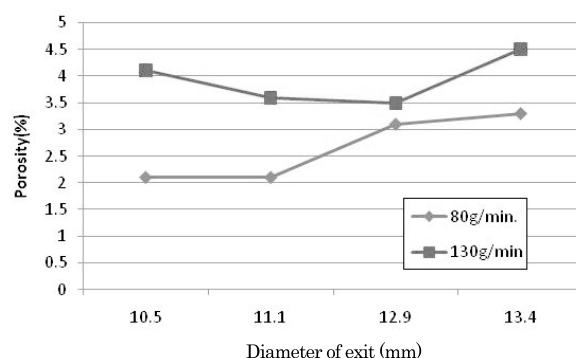


Fig.10 Effects of exit diameter and powder feed rate on coatings porosity

4 結論

今回、本件により得られた結果を要約すると以下の通りである。

- 1) WC-12CoおよびSFNi5を溶射材料として用いた時、ストレートバレルを基準として、バレル先端の口径を狭める事で、作製した溶射皮膜の気孔率は低下した。また、バレル先端の口径を広げる事で、溶射皮膜の気孔率は増加した。
- 2) 先端形状がφ12.9mmのバレルを用いた時、SFNi5の密着力は最大値を示した。また、SFNi5溶射皮膜と基材との密着力はフレーム温度よりも粒子速度に大きく依存することが明らかになった。バレル先端形状の変化は粒子速度のコントロールに効果的である。
- 3) 溶射材料としてSFNi5を用いた時、同溶射条件において、溶射材料の給粉量を60%程度増加する事で、皮膜の密着力は30%ほど、低下した。
- 4) バレル先端の口径を狭めた時、皮膜と基材との密着力は低下した。また、バレル先端の口径を45%程度まで広げると、皮膜の密着性にはばらつきが見られ、バレル先端を過度に広げる事は、皮膜の品質の均一化を阻害する可能性がある事が示唆された。

参考文献

- 1) 和田 哲義 : 表面技術, 59(2008), 495-497
- 2) 上野 和夫 : 溶射技術入門, 日本溶射協会, (2006), 19
- 3) 玉置 和孝, 榊 和彦, 霜村 裕之, 清水 保雄: 日本機械学会, 38(2001), 323-324
- 4) 平石 聡美, 北出 恵美, 榊 和彦, 清水 保雄: 日本機械学会, 40(2003), 283-284
- 5) 古田 博昭, 花田 喜嗣, 野村 大志郎: フジコー技報, 15(2007), 53-54
- 6) 上野 和夫 : 溶射技術入門, 日本溶射協会, (2006), 232
- 7) 日本規格協会: JISH8402 溶射皮膜の引張密着強さ試験方法, 41(2009), 806-808
- 8) 馬込 正勝, 日高 謙介 : 溶射技術ハンドブック, 日本溶射協会, (2004), 208-212
- 9) Haynes International, Inc. : H.P., <http://www.haynesintl.com/>
- 10) K. A. Kowalsky, M. F. Smith : Thermal Spray Research and Applications, (1990), 587