

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5306227号  
(P5306227)

(45) 発行日 平成25年10月2日(2013.10.2)

(24) 登録日 平成25年7月5日(2013.7.5)

(51) Int. Cl.		F I	
C 2 1 D	9/56 (2006.01)	C 2 1 D	9/56 1 0 1 G
C 2 2 C	29/02 (2006.01)	C 2 2 C	29/02 B
C 2 3 C	4/12 (2006.01)	C 2 3 C	4/12
C 2 3 C	4/10 (2006.01)	C 2 3 C	4/10
C 2 1 D	1/00 (2006.01)	C 2 1 D	1/00 1 1 5 A

請求項の数 11 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2009-543906 (P2009-543906)  
 (86) (22) 出願日 平成20年11月28日(2008.11.28)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2008/072106  
 (87) 国際公開番号 W02009/069829  
 (87) 国際公開日 平成21年6月4日(2009.6.4)  
 審査請求日 平成23年6月17日(2011.6.17)  
 (31) 優先権主張番号 特願2007-307100 (P2007-307100)  
 (32) 優先日 平成19年11月28日(2007.11.28)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000006655  
 新日鐵住金株式会社  
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号  
 (73) 特許権者 000109875  
 トーカロ株式会社  
 兵庫県神戸市東灘区深江北町4丁目13番4号  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100113918  
 弁理士 亀松 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 連続焼鈍炉用ハースロールおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セラミックスと耐熱合金からなるサーメット皮膜を表面に有する連続焼鈍炉用ハースロールにおいて、

前記セラミックスは、

Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>を50超～90vol%、

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を1～40vol%、

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0～3vol%、

ZrB<sub>2</sub>を0～40vol%含有し、

残部不可避免的不純物及び気孔からなり、

前記耐熱合金は、

Crを5～20質量%、

Alを5～20質量%、および

YとSiのいずれか1種または2種を0.1～6質量%含有し、

残部がCoとNiのいずれか1種または2種および不可避免的不純物からなり、

前記サーメット皮膜の50～90vol%が前記セラミックスで、残部が前記耐熱合金であることを特徴とする連続焼鈍炉用ハースロール。

【請求項2】

前記耐熱合金中に

Nbが0.1～10質量%、

Tiが0.1～10質量%のいずれか1種または2種を含むことを特徴とする請求の範囲1に記載の連続焼鈍炉用ハースロール。

【請求項3】

前記セラミック中の $Cr_3C_2$ の粒径が1～10 $\mu m$ であることを特徴とする請求の範囲1又は2に記載の連続焼鈍炉用ハースロール。

【請求項4】

溶射による請求の範囲1に記載の連続焼鈍炉用ハースロールの製造方法において、溶射原料粉末はセラミック粉末と耐熱合金粉末であって、

前記セラミック粉末は、

$Cr_3C_2$ を50超～90vol%、

$Al_2O_3$ を1～40vol%、

$Y_2O_3$ を0～3vol%、

$ZrB_2$ を0～40vol%含有し、

残部不可避的不純物及び気孔からなり、

前記耐熱合金粉末は、

Crを5～20質量%、

Alを5～20質量%、および

YとSiのいずれか1種または2種を0.1～6質量%含有し、

残部がCoとNiのいずれか1種または2種および不可避的不純物からなり、

50～90vol%が前記セラミック粉末で残部が前記耐熱合金粉末である原料粉末をハースロール基材の表面に溶射して、該ハースロール基材の表面にサーメット皮膜を形成することを特徴とする、連続焼鈍炉用ハースロールの製造方法。

【請求項5】

前記耐熱合金粉末中にNbが0.1～10質量%、Tiが0.1～10質量%のいずれか1種または2種を含むことを特徴とする、請求の範囲4に記載の連続焼鈍炉用ハースロールの製造方法。

【請求項6】

前記セラミック粉末中の $Cr_3C_2$ の粒径が1～10 $\mu m$ であることを特徴とする、請求の範囲4又は5に記載の連続焼鈍炉用ハースロールの製造方法。

【請求項7】

溶射施工時にハースロール基材を300～600 に加熱することを特徴とする、請求の範囲4～6のいずれか1項に記載の連続焼鈍炉用ハースロールの製造方法。

【請求項8】

溶射施工後に前記サーメット皮膜を300～600 で1～5時間、酸化処理することを特徴とする、請求の範囲4～7のいずれか1項に記載の連続焼鈍炉用ハースロールの製造方法。

【請求項9】

溶射施工がHVOF溶射であり、かつ、HVOF溶射の燃焼ガス成分である酸素ガスの供給量を1000～1200l/minとすることを特徴とする、請求の範囲4～8のいずれか1項に記載の連続焼鈍炉用ハースロールの製造方法。

【請求項10】

前記原料粉末を300～600 で1～5時間、酸化処理した後、前記溶射に供することを特徴とする、請求の範囲4～9のいずれか1項に記載の連続焼鈍炉用ハースロールの製造方法。

【請求項11】

溶射施工後にクロメート処理することを特徴とする、請求の範囲4～10のいずれか1項に記載の連続焼鈍炉用ハースロールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、溶射皮膜を表面に設け、通板時のロール表面へのビルドアップを抑制した連続焼鈍炉用ハースロールおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

金属板材の製造設備、特に製鉄プロセスラインにおいて、搬送ロールを高速回転させて鋼板を通板する際には、鋼板のスリップ、蛇行、搬送ロール表面へのゴミ付き、ビルドアップ等の現象が発生する。

特に、連続焼鈍炉内ハースロールは、鋼板を高温状態で搬送するため、ハースロール表面にビルドアップが発生し易い。当該ビルドアップが発生すると、ビルドアップの形状が鋼板表面に転写されて表面品質を損ない、鋼板のグレードが悪化するだけでなく、定期修繕の際にハースロール表面に付着した異物を取り除く手入れが必要となることから、生産性が低下する原因の一つとなっている。

10

ハースロール表面へのビルドアップは、鋼板表面の鉄、マンガン酸化物等がハースロール表面に付着して堆積する現象である。これを防止するには、ビルドアップ源である鉄、マンガン酸化物等とハースロール表面との反応を抑制するか、反応生成物を除去し易くすることが有効である。

ハースロール表面へのビルドアップを抑制する対策としては、ハースロール上に耐熱合金のみからなる溶射合金層を設け、当該溶射合金層の上に炭化物もしくは炭化物と酸化物との混合物粒子を溶射し、表面最外層に $Cr_2O_3$ と $Al_2O_3$ からなる金属酸化物デポジットである化成膜層を有する皮膜が提案されている（例えば、特公平8-19535号公報参照）。

20

しかしながら、表面最外層に設けた $Cr_2O_3$ と $Al_2O_3$ はマンガン酸化物と反応しやすいため、当該皮膜は、マンガン酸化物によるビルドアップが発生し易いという問題がある。

また、重量%でクロム炭化物：10～25%、Ni：5～15%を含み、残部がタンゲステンの炭化物、ほう化物の1種又は2種と不可避不純物からなる皮膜が提案されている（例えば、特開平3-86306号公報参照）。

しかしながら、当該皮膜ではWCが高温で酸化して、皮膜が剥離するため、焼鈍炉内で長期間使用できないという問題がある。

さらに、重量%でクロム炭化物50～90%、残部不可避不純物およびニッケル・クロム合金からなり、炭化物粒子の少なくとも70%が前記合金によって被包された粒子構造で、平均粒径5～100 $\mu m$ のサーメット材料からなる皮膜が提案されている（例えば、特開平6-116703号公報参照）。

30

また、 $CrB_2$ 、 $ZrB_2$ 、WB、 $TiB_2$ 等硼化物の少なくとも一種以上を1～60体積%含むと共に、 $Cr_3C_2$ 、TaC、WC、ZrC、TiC、NbC等炭化物の少なくとも一種以上を5～50体積%含み、残部が実質的にメタルからなるサーメット皮膜が提案されている（例えば、特開平7-11420号公報参照）。

しかしながら、これらの皮膜は、高温でビルドアップが発生し難いクロム炭化物を含んではいるものの、連続焼鈍炉内で長時間使用すると皮膜中の金属成分とクロム炭化物とが反応し、皮膜が脆化し、皮膜が剥離する問題がある。

40

すなわち、従来から種々の皮膜が提案されてきたが、何れの皮膜によってもハースロール表面へのビルドアップを完全に防止することはできなかった。

【発明の開示】

【0003】

本発明の解決すべき課題は、ハースロール表面へのビルドアップの発生を抑制できて、連続焼鈍炉内の高温環境下で長時間安定して使用することができる連続焼鈍炉用ハースロールおよびその製造方法を提供することである。

本発明者らは、前記課題を解決すべく様々な実験的検討および理論的検討を重ねた結果、鉄、およびマンガン酸化物と反応しにくい $Cr_3C_2$ を主成分とした皮膜をハースロール基材の表面に設けることでビルドアップを防止できることを見出した。

50

しかし、 $Cr_3C_2$  は単独では緻密に成膜できない。緻密に成膜するためには、耐熱合金と複合化することが必要である。しかしながら、連続焼鈍炉内の高温環境下で長時間使用すると、 $Cr_3C_2$  中の炭素が耐熱合金中へ拡散するため皮膜が脆化し、皮膜が剥離するという新たな問題に直面した。

そこで、本発明者らは種々検討した結果、 $Cr_3C_2$  と複合化する耐熱合金の組成および溶射方法を最適化することで、連続焼鈍炉内の高温環境下における皮膜の経時変化を抑制できることを新たに見出した。そして、種々の溶射皮膜を試作して、当該試作した溶射皮膜の耐ビルドアップ性および高温特性について検討を行い、本発明を完成させるに至った。本発明の要旨とするところは、以下のとおりである。

(1) セラミックスと耐熱合金からなるサーメット皮膜を表面に有する連続焼鈍炉用ハースロールにおいて、前記セラミックスは、 $Cr_3C_2$  を50超～90vol%、 $Al_2O_3$  を1～40vol%、 $Y_2O_3$  を0～3vol%、 $ZrB_2$  を0～40vol%含有し、残部不可避免的不純物及び気孔からなり、前記耐熱合金は、Crを5～20質量%、Alを5～20質量%、およびYとSiのいずれか1種または2種を0.1～6質量%含有し、残部がCoとNiのいずれか1種または2種および不可避免的不純物からなり、前記サーメット皮膜の50～90vol%が前記セラミックスで、残部が前記耐熱合金であることを特徴とする連続焼鈍炉用ハースロール。

10

(2) 前記耐熱合金中にNbが0.1～10質量%、Tiが0.1～10質量%のいずれか1種または2種を含むことを特徴とする前記(1)に記載の連続焼鈍炉用ハースロール。

20

(3) 前記セラミック中の $Cr_3C_2$  の粒径が1～10 $\mu m$ であることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の連続焼鈍炉用ハースロール。

(4) 溶射による(1)に記載の連続焼鈍炉用ハースロールの製造方法において、溶射原料粉末はセラミック粉末と耐熱合金粉末であって、前記セラミック粉末は、 $Cr_3C_2$  を50超～90vol%、 $Al_2O_3$  を1～40vol%、 $Y_2O_3$  を0～3vol%、 $ZrB_2$  を0～40vol%含有し、残部不可避免的不純物及び気孔からなり、前記耐熱合金粉末は、Crを5～20質量%、Alを5～20質量%、およびYとSiのいずれか1種または2種を0.1～6質量%含有し、残部がCoとNiのいずれか1種または2種および不可避免的不純物からなり、50～90vol%が前記セラミック粉末で残部が前記耐熱合金粉末である原料粉末をハースロール基材の表面に溶射して、該ハースロール基材の表面にサーメット皮膜を形成することを特徴とする、連続焼鈍炉用ハースロールの製造方法。

30

(5) 前記耐熱合金粉末中にNbが0.1～10質量%、Tiが0.1～10質量%のいずれか1種または2種を含むことを特徴とする、前記(4)に記載の連続焼鈍炉用ハースロールの製造方法。

(6) 前記セラミック粉末中の $Cr_3C_2$  の粒径が1～10 $\mu m$ であることを特徴とする、前記(4)又は(5)に記載の連続焼鈍炉用ハースロールの製造方法。

(7) 溶射施工時にハースロール基材を300～600 に加熱することを特徴とする、前記(4)～(6)のいずれか1項に記載の連続焼鈍炉用ハースロールの製造方法。

(8) 溶射施工後に前記サーメット皮膜を300～600 で1～5時間、酸化処理することを特徴とする、前記(4)～(7)のいずれか1項に記載の連続焼鈍炉用ハースロールの製造方法。

40

(9) 溶射施工がHVOF溶射であり、かつ、HVOF溶射の燃焼ガス成分である酸素ガスの供給量を1000～1200l/minとすることを特徴とする、前記(4)～(8)のいずれか1項に記載の連続焼鈍炉用ハースロールの製造方法。

(10) 前記原料粉末を300～600 で1～5時間、酸化処理した後、前記溶射に供することを特徴とする、前記(4)～(9)のいずれか1項に記載の連続焼鈍炉用ハースロールの製造方法。

(11) 溶射施工後にクロメート処理することを特徴とする、前記(4)～(10)のいずれか1項に記載の連続焼鈍炉用ハースロールの製造方法。

本発明に係る連続焼鈍炉用ハースロールは、ハースロール表面へのビルドアップの発生

50

を抑制でき、連続焼鈍炉内の高温環境下で長時間安定して使用することができる。

また、本発明に係る連続焼鈍炉用ハースロールの製造方法によれば、このような耐ビルドアップ性に優れた連続焼鈍炉用ハースロールの製造が可能である。

すなわち、本発明に係る連続焼鈍炉用ハースロールおよびその製造方法によれば、連続焼鈍炉用ハースロールに起因する鋼板疵を防止して鋼板品質の向上を図ることができ、その産業上利用性は極めて甚大である。

【図面の簡単な説明】

【0004】

図1は、本発明のサーメット溶射皮膜を示す図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

本発明者らは、種々の溶射皮膜を試作して、当該試作した溶射皮膜のビルドアップ発生状況および高温特性を調査した。その結果、以下に示すセラミックスと耐熱合金からなるサーメット皮膜は、ビルドアップ抑制効果が大きく、かつ連続焼鈍炉内で長時間使用しても皮膜が劣化し難いことを知見した。本発明は当該技術的知見に基づいて完成したものである。

セラミックス：

$Cr_3C_2$  を50超～90vol%、

$Al_2O_3$  を1～40vol%、

$Y_2O_3$  を0～3vol%、

$ZrB_2$  を0～40vol%含有し、残部不可避的不純物及び気孔からなるセラミックス。なお、 $Y_2O_3$  と  $ZrB_2$  は必要に応じて添加する任意成分（選択的成分）である。

耐熱合金：

Cr を5～20質量%、

Al を5～20質量%、および

Y と Si のいずれか1種または2種を0.1～6質量%含有し、残部がCoとNiのいずれか1種または2種および不可避的不純物からなる耐熱合金。

サーメット皮膜中のセラミックスと耐熱合金の体積比：

サーメット皮膜の50～90vol%が前記セラミックスで、残部が前記耐熱合金であるサーメット皮膜。

以下、本発明に係る連続焼鈍炉用ハースロールについて詳細に説明する。

サーメット皮膜を表面に有する本発明に係る連続焼鈍炉用ハースロールにおいては、サーメット皮膜の50～90vol%がセラミックスで、残部がCoNiCrAlY、CoCrAlY、NiCrAlY、CoNiCrAlSiY等の耐熱合金とする。

セラミックスが50vol%未満では鉄と反応しやすい耐熱合金の量が多くなりすぎるためビルドアップが発生し易くなる。

セラミックスが90vol%を超えるとセラミックスの融点が高いため溶射施工時に皮膜が多孔質になり、気孔にビルドアップ源が噛み込んでビルドアップが発生し易くなる。

さらに耐ビルドアップ性を向上させる観点から、セラミックスの割合は60～80vol%とするのがより好ましい。

セラミックスの主成分は、 $Cr_3C_2$  であり、セラミック中に50超～90vol%含有する。 $Cr_3C_2$  は、焼鈍炉内のような高温環境下でも酸化しにくく、かつ鉄、およびマンガン酸化物と反応しにくいいためビルドアップ発生を防止できる。

$Cr_3C_2$  が50vol%以下ではビルドアップ抑制効果が得られない。 $Cr_3C_2$  が90vol%を超えると、 $Cr_3C_2$  中カーボンの拡散を抑制するセラミック成分が相対的に少なくなる結果、カーボン拡散により皮膜が脆化する。

ビルドアップを抑制させる観点から、 $Cr_3C_2$  を55vol%以上とするのがより好ましい。さらに、60vol%以上とすると、より一層ビルトアップ抑制効果が得られる。

皮膜の脆化防止の観点からは $Cr_3C_2$  を85vol%以下とするのがより好ましい。

10

20

30

40

50

さらに、80 vol %以下とすると脆化リスクが少なくなる。

$Cr_3C_2$ の粒径は1~10  $\mu m$ であることが好ましい。 $Cr_3C_2$ の粒径が1  $\mu m$ 未満では耐熱合金と接する表面積が大きくなるため、カーボンの拡散が起き易くなる。

$Cr_3C_2$ の粒径が10  $\mu m$ を超えると、皮膜表面の粗度が大きくなり、鉄またはマンガン酸化物がビルドアップし易くなる。

カーボンの拡散抑制の観点から、 $Cr_3C_2$ の粒径を3  $\mu m$ 以上とすることがより好ましく、5  $\mu m$ 以上とするとさらに好ましい。また、ビルドアップを抑制させる観点からは $Cr_3C_2$ の粒径を9  $\mu m$ 以下とすることがより好ましく、8  $\mu m$ 以下とするのがさらに好ましい。

$Al_2O_3$ および $Y_2O_3$ は、いずれも材料中でのカーボンの拡散係数が低いため、 $Cr_3C_2$ のカーボンが耐熱合金へ拡散することを抑制する。

$Al_2O_3$ は1~40 vol %、 $Y_2O_3$ は皮膜中に3 vol %以下であれば、その効果が得られる。

$Al_2O_3$ が1 vol %未満ではカーボンの拡散抑制効果が得られない。 $Al_2O_3$ が40 vol %を超えると、 $Al_2O_3$ がマンガン酸化物と反応し易いため、耐ビルドアップ性が低下する。

同様に $Y_2O_3$ が3 vol %を超えると、 $Y_2O_3$ がマンガン酸化物と反応し易いため耐ビルドアップ性が低下する。

なお、カーボンの拡散抑制効果を得る目的で $Y_2O_3$ を添加する場合には、0.5 vol %以上添加すると効果的である。

$Al_2O_3$ についてはカーボンの拡散抑制の観点からは、5 vol %以上とするのがより好ましく、10 vol %以上とするのがさらに好ましい。またビルドアップを抑制させる観点からは、35 vol %以下とするのがより好ましく、30 vol %以下とするのがさらに好ましい。

$Al_2O_3$ または $Y_2O_3$ は、原料粉末に酸化物として添加することもできる。しかし、 $Cr_3C_2$ からのカーボン拡散を抑制するために、原料段階、成膜中、または成膜後に酸化処理して、耐熱合金に添加したYまたはAlを酸化させ、耐熱合金表面に $Al_2O_3$ または $Y_2O_3$ の形で生成させることが好ましい。

更に高温で使用するため、溶射皮膜の高温硬度をより高くするには、高温で安定かつ高硬度な $ZrB_2$ を40 vol %以下添加することが好ましい。 $ZrB_2$ を40 vol %より多く添加すると、 $ZrB_2$ の耐ビルドアップ性が $Cr_3C_2$ に比べて劣るため、ビルドアップが発生し易くなる。

なお、 $ZrB_2$ は、高温で使用する目的で添加する任意成分(選択的成分)である。そのため、 $ZrB_2$ の量は皮膜中に40 vol %以下であればよい。 $ZrB_2$ の添加量が5 vol %未満では高温硬度を上げる効果が小さいので、 $ZrB_2$ を5 vol %以上添加するのがより好ましい。15 vol %以上添加すると、さらに好ましい。

しかし、ビルドアップを抑制させる観点からは、できれば35 vol %以下とするのがより好ましく、30 vol %以下とするのがさらに好ましい。

以上説明したセラミックスの残部は不可避的不純物及び気孔である。

次に耐熱合金についてであるが、耐熱合金中にはCrを5~20質量%含有させる。Crが5質量%未満では高温での耐酸化性が劣る。そのため、皮膜が継続酸化し剥離し易くなる。

Crが20質量%より多くなると、炭化した場合には、耐熱合金が脆化し、剥離しやすくなる。また、酸化した場合にはマンガン酸化物と反応してビルドアップが発生し易くなる。

耐熱合金には5~20質量%のAlも含有させる。Alが5質量%未満では各種酸化処理を施しても目的とする量の $Al_2O_3$ が得られない。

一方、Alが20質量%を超えると皮膜の高温硬度が低下する。そのため、鉄が皮膜に突き刺さりビルドアップが発生し易くなる。

Y、Siはいずれも酸化皮膜の安定生成、剥離防止効果がある。そのため、YとSiの

10

20

30

40

50

いずれか1種または2種を0.1~6質量%添加すればよい。YまたはSiが6質量%を超えると皮膜の高温硬度が低下するため、鉄が皮膜に突き刺さりビルドアップが発生し易くなる。また、Y、Siは、いずれも0.1質量%以上加える必要があり0.5質量%以上加えると、特に効果的である。

また、この耐熱合金中にはNbが0.1~10質量%、Tiが0.1~10質量%のいずれか1種または2種を添加することが好ましい。NbまたはTiが耐熱合金中に含まれると、耐熱合金中に含まれるCrよりも優先的に安定な炭化物が形成されてCrとカーボンの反応を抑制する。そのため、長期間にわたって皮膜の脆化を抑制できる。NbまたはTiが0.1質量%未満では、Crとカーボンの反応抑制効果が得られない。10質量%を超えると、酸化した場合にマンガン酸化物と反応し易くビルドアップが発生し易くなる

10

。以上説明した耐熱合金の残部は、CoとNiのいずれか1種または2種および不可避免的不純物である。

次に、本発明に係る連続焼鈍炉用ハースロールの製造方法について説明する。

原料粉末は、50~90vol%が前記セラミックの粉末で残部が前記耐熱合金の粉末である。この原料粉末をハースロール基材の表面に溶射することによって、該ハースロール基材の表面にサーメット皮膜を形成する。ハースロール基材としては、通常、ステンレス鋼系耐熱鋳鋼が用いられ、特にSCH22が最適である。

溶射する原料粉末は、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などのセラミックス粉末と、CrやAlを含有する耐熱合金粉末である。これらを混合して溶射することで皮膜形成を行う。好ましくはセラミックス粉末と耐熱合金粉末を事前に造粒複合化し、溶射することで、均質な皮膜を形成することができる。

20

ハースロール表面への皮膜形成に際して、溶射層の密着性向上のためグリッドブラストを行い粗さ付与する。その後、高速ガス溶射(HVOF(High Velocity Oxygen-Fuel Thermal Spraying Process))という)により皮膜形成することが好ましい。

HVOFでは通常は、燃料ガスをケロシン、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の何れかとする。燃料ガスの圧力は0.1~1MPa、燃料ガスの流量は10~500l/minとし、酸素ガスの圧力は0.1~1MPa、酸素ガスの流量は100~1200l/minであればよい。

30

溶射施工時に、ハースロール基材を300~600に加熱することが好ましい。溶射ガンの火炎をハースロール基材に近づけて加熱しても良いし、または別途ガスバーナーを設けて加熱しても良い。ハースロール基材を300以上に加熱することで、耐熱合金中のAl、Yを酸化し、目的とする量のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を得ることができる。加熱温度を600よりも高くすると、皮膜の酸化が進みすぎ皮膜が多孔質になりビルドアップが発生しやすくなる。さらにビルドアップを抑制させる観点から、加熱温度の範囲を400~500にするのがより好ましい。

HVOF溶射施工時にはHVOF燃焼ガス成分である酸素ガスの流量を1000~1200l/minとすることが好ましい。酸素ガスの流量を1000l/min以上とすることで、耐熱合金中のAl、Yを酸化し、目的とする量のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を得ることができる。酸素ガスの流量を1200l/minよりも多くすると、溶射中に原料粉末の酸化が進みすぎ、皮膜が多孔質になり、ビルドアップが発生しやすくなる。

40

また、溶射施工後に皮膜を300~600で1~5時間、酸化処理することが好ましい。酸化処理はガスバーナーにより溶射皮膜表面を加熱しても良い。または、ハースロールを大気または少量の酸素を含んだ窒素またはアルゴン等の不活性ガス雰囲気の中で設置し熱処理することでも可能である。

300以上で1時間以上加熱することで、耐熱合金中のAl、Yを酸化し、目的とする量のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を得ることができる。

加熱温度を600よりも高く、または5時間よりも長くすると、皮膜の酸化が進みすぎ皮膜が多孔質になりビルドアップが発生しやすくなる。さらに耐ビルドアップ性を向上

50

させる観点からは加熱温度の範囲を400～500にするのがより好ましい。

原料粉末を酸化処理した後、前記溶射に供する場合は、300～600の大気中または少量の酸素を含んだ不活性ガス(窒素、アルゴン等)中で、1～5時間熱処理する。300未満または1時間未満の加熱ではYまたはAlが酸化しない。加熱温度が600よりも高く、または5時間よりも長くすると、酸化セラミックスの量が増えるため原料粉末の融点が高くなり皮膜が多孔質になる。

さらにビルドアップを抑制させる観点から、熱処理温度は400～500の範囲にするのがより好ましい。

以上、本発明の方法によれば、従来の製造方法に比べて、溶射原料粉末の事前熱処理温度を最適に制御すること、溶射条件を最適化すること、および溶射後のロール加熱条件を最適化することで、溶射皮膜中の耐熱合金中のAl、Yを酸化し、目的とする量のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を得ることができ、本発明の皮膜構成を達成することができた。

また、溶射施工後にクロメート処理を行うことにより、溶射皮膜内に微細気孔がある場合でも、気孔を酸化クロムで充填し、かつ酸化処理も同時に行うことができる。ただし、クロメート処理皮膜はマンガン酸化物と反応しやすいため、10μm以下の薄膜とすることが必要である。

クロメート処理は、クロム酸を含む水溶液にハースロールの一部を浸漬、またはクロム酸を含む水溶液をハースロール表面から塗布、スプレーした後に、350～550で加熱することで成膜できる。これを繰り返すことによって、クロメート処理の膜厚を変化させることができるが、回数を増すごとに厚くなるので、3回以内程度の処理で終了させることが好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0006】

表1に示す実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

ハースロール基材としてはステンレス鋼系耐熱鋳鋼(JIS S CH 22)を使用した。

まず、皮膜の密着性を得るため図1に示すロール1の表面に、アルミナグリッドブラスト加工を施した。次にHVOFにより皮膜を成膜した。

サーメット溶射皮膜3中のセラミック含有量が多い発明例No.4,5,6,14では、ハースロール基材とサーメット皮膜との熱膨張係数差による剥離を防止するためロール表面に耐熱合金のみからなる下地層2を設けた。

サーメット溶射皮膜3は、50～300μmの厚みで、表1に示す組成である。

HVOFでは、燃料ガスをケロシンとし、燃料ガスの圧力を0.5MPa、燃料ガスの流量を300l/minとし、酸素ガスの圧力を0.5MPa、酸素ガスの流量を700～1200l/minとした。

発明例No.1,2ではあらかじめ酸化処理した原料粉末を用いて溶射した。

発明例No.3,4,5では酸素ガスの流量を1000～1200l/minとして溶射した。

発明例No.6,7では、溶射ガンの火炎をハースロール基材に近づけて300、600にそれぞれ加熱して溶射した。

発明例No.8,9では溶射後に、ガスバーナーにより溶射皮膜表面を600で1時間、300で5時間、それぞれ加熱した。

発明例No.13,14では、溶射後にクロメート処理を行った。クロメート処理は、クロム酸を含む水溶液をハースロール表面に塗布した後に、500で加熱し、これを3回繰り返した。

発明例および比較例のハースロールを連続焼鈍炉の均熱帯(ロール:1m、雰囲気:温度850、窒素-水素3%、露点-30、鋼板:張力10MPa、鋼板平均厚み1mm、速度300mpm、鋼種ハイテン)にて1年間使用し、その評価を表1にまとめた。

発明例1～14は、1年間使用しても溶射皮膜の剥離がなく、かつビルドアップが発生

10

20

30

40

50

しなかった。特に、耐熱合金中にTiまたはNbを含み、かつCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>の粒径を最適化した発明例No. 4～9は2年間使用しても溶射皮膜の剥離がなく、かつビルドアップが発生しなかった。

一方、発明例に比べて溶射皮膜の成分および製造方法が異なる比較例1～2では半年後に皮膜が剥離し、比較例3～4では半年後にビルドアップが生じた。

したがって、表1に示すように、発明例の皮膜は長期間使用しても剥離せず、また、ビルドアップの抑制効果が非常に優れることが判った。このことから、本発明の効果が確認された。

【 表 1 】

表 1

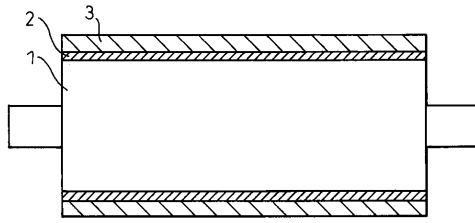
	原料粉末酸 化処理		溶射中 酸素 供給量 (l/min)	基材 温度 (°C)	溶射皮膜組成			Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> 平均 粒径 (μm)	溶射後熱処理	評価	
	温度 (°C)	時間 (hr)			セラミックス		耐熱合金中の 各成分の質量%			ヒート アップ 有無	剥離
			セラミックス中の 各成分の体積割合	皮膜中の セラミックスの 体積割合							
1	300	5	800	200	60Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -40Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	Bal. Co-5Cr-5Al-1Y	なし	なし	なし	○
2	600	1	900	100	90Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	Bal. Co-20Cr-20Al-2Y	なし	なし	なし	○
3	400	3	1000	200	80Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	Bal. Co-20Cr-20Al-3Y	なし	なし	なし	○
4	500	2	1100	300	70Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -30Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	Bal. Co-10Cr-10Al-0.1Nb-0.5Y	なし	なし	なし	◎
5	なし	なし	1200	400	90Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	90	Bal. Co-10Cr-10Al-2Y-0.1Ti	なし	なし	なし	◎
6	なし	なし	900	300	80Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	Bal. Co-10Cr-10Al-3Y-5Nb	なし	なし	なし	◎
7	なし	なし	700	600	59Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -40Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70	Bal. Co-15Cr-15Al-1Y-5Ti	なし	なし	なし	◎
8	なし	なし	900	200	78Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	Bal. Co-20Cr-20Al-3Si-10Ti	600°C×1hr	なし	なし	◎
9	なし	なし	900	200	76Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -20ZrB <sub>2</sub> -1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	Bal. Co-10Cr-10Al-1Y-1Si-10Nb	300°C×5hr	なし	なし	◎
10	なし	なし	900	200	76Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -10ZrB <sub>2</sub> -11Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	Bal. Co-10Cr-10Al-2Si	400°C×3hr	なし	なし	○
11	なし	なし	900	200	66Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -30ZrB <sub>2</sub> -1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	Bal. Co-10Cr-10Al-0.5Si	500°C×2hr	なし	なし	○
12	なし	なし	900	200	81Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -5ZrB <sub>2</sub> -11Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	Bal. Ni-20Co-10Cr-10Al-2Y-2Si	550°C×2hr	なし	なし	○
13	なし	なし	900	200	51Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -40ZrB <sub>2</sub> -10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	Bal. Ni-15Cr-15Al-3Y-3Si	加メト処理	なし	なし	○
14	なし	なし	900	200	79.5Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -20Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.5Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80	Bal. Ni-20Cr-10Al-1Y	加メト処理	なし	なし	○
1	なし	なし	900	200	100Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	60	Bal. Co-20Cr-20Al	なし	なし	-	×
2	なし	なし	900	200	100Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	75	Bal. Co-20Cr-20Al-3Y	なし	なし	-	×
3	なし	なし	800	200	5ZrB <sub>2</sub> -85Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	Bal. Co-20Cr-20Al-2Y	なし	なし	あり	×
4	なし	なし	800	200	100Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	Bal. Co-5Cr-5Al-1Y	なし	なし	あり	×

発  
明  
例

比  
較  
例

【図 1】

FIG.1



---

フロントページの続き

(74)代理人 100140121

弁理士 中村 朝幸

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(72)発明者 栗栖 泰

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内

(72)発明者 水津 竜夫

千葉県船橋市行田1丁目1番1号 トーカロ株式会社東京工場内

審査官 伊藤 真明

(56)参考文献 特開平7-11420(JP,A)

国際公開第01/34866(WO,A1)

特開平9-78219(JP,A)

特開2005-105338(JP,A)

特開平3-272959(JP,A)

特開平1-176064(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C21D 9/56

C21D 1/00

C22C 29/02

C23C 4/00-6/00