

# 輓輪再生處理技術(III)-子計畫二

## 高速火焰熔射件之破損分析研究

### Failure Analysis of Weldment using High Velocity Oxygen Fuel Process

計畫編號：NSC87-2216-E-009-021

執行期限：86年8月1日至87年7月31日

主持人：周長彬教授

國立交通大學機械工程研究所

一、中文摘要(關鍵詞：高速火焰熔射，脫碳，碳化鉻-鎳鉻)

應用高速火焰熔射(High Velocity Oxy-Fuel)噴塗碳化鉻-鎳鉻( $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ )塗層，影響塗層性質的主要因素分別為：熔射參數及塗層熱處理。本實驗之熔射參數是利用田口實驗分析法，獲得之熔射最佳參數組合，其  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$  熔射塗層之微硬度僅在 700-850Hv 之間。影響其塗層微硬度的主要因素為熔射過程中噴塗材料的氧化及脫碳程度的大小。本實驗將塗層經適當熱處理後可增加塗層微硬度至 1180Hv，由 XRD 及 SEM-EDAX 結果，證實塗層中  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  的回復及氧化鉻( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )的形成，是微硬度增加的主要機構。

塗層經 550°C 持溫 5 小時熱處理，其磨耗之破壞機構為塗層中碳化鉻於熔射過程期間或熱處理過程造成的氧化，降低塗層間之鍵結。

英文摘要 keyword: High Velocity Oxy-Fuel,  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ , carbon loss

Microstructure characterization of HVOF thermal sprayed  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$  coatings have been studied as a function of both process variables and heat treatment. The as-sprayed  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$  coating reveals lower hardness value of 700-850 Hv, which is directly distributed to the degree of oxidation and carbon loss of the materials during the spray process. A proper heat treatment on the as-sprayed coating increases the hardness of the coating up to 1100 Hv. This was confirmed

to be attributed to the recovery of  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  and the formation of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  by the heat treatment.

二、計畫緣由與目的

高速火焰熔射 (High velocity oxy-fuel, HVOF) 技術是目前於基材表面形成保護塗層最快的方法之一。碳化鉻-鎳鉻 ( $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ ) 瓷金材料應用此種方法進行噴塗，已被廣泛應用於各種高溫磨耗及腐蝕的基材表面(1-3)。碳化鉻熔射塗層的特性來至於塗層表面形成高緻密度及鍵結強度的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和低氧化率的  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 。一般商用碳化鉻粉末， $\text{Cr}_3\text{C}_2$  的含量在 75~85wt%，隨著熔射方式及參數得不同，碳化鉻的脫碳及氧化程度也有極大的差異。根據 Crawmer(5)的研究  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  脫碳後，將形成較低含碳量的  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  及  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ 。塗層經熱處理後，已經有許多學者(6,7)證實，塗層的性質將獲得提昇，但對於熱處理後的相變化及微觀組織探討很少。

本文主要針對 HVOF 熔射塗層，於大氣下進行各種溫度的熱處理，利用 XRD 及 SEM-EDAX 探討塗層相變化及成分變化，並對 Pin-On-Disk 磨耗實驗後之塗層進行其破損分析。

## 二、實驗方法

### 3-1 熔射參數之設計

本實驗所使用高速火焰熔射系統為 Plasma Technik 公司生產設備，粉末為 Miller thermal 公司生產之 AI-1820-TG 碳化鉻粉末，基材為 410 不銹鋼；使用的熔射參數，乃根據田口氏實驗方法之前導實驗，所得之最佳參數組合進行噴覆。其田口實驗

方法之控制變因共有七種，分別包括：氧氣流量、燃氣流量（本實驗之燃氣採用丙烯）、氮氣流量、熔射距離、熔射槍管長度、送粉速率及工件旋轉速度，每一變數設定兩組參數水準。利用田口式分析法找出最佳參數，並予以驗證。最佳參數組合如表 1 所示。

### 3-2 熱處理後之塗層結構分析

熱處理乃應用管狀爐在大氣中進行，加熱速率為  $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ；而塗層試片的冷卻過程，為確保塗層與基材之間，不會因為冷卻而發生裂縫，冷卻速率保持在  $5^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ 。熱處理溫度分別為： $545^{\circ}\text{C}$ 、 $800^{\circ}\text{C}$ 及 $1000^{\circ}\text{C}$ ，持溫 5 小時。熱處理後試片表面，利用 XRD 以  $4^{\circ}/\text{min}$  進行分析，塗層截面先表面鍍金後，進行 SEM-EDAX 組成份分析。

### 3-3 磨耗試片之破損分析

本實驗設備採用精英公司生產之 Pin-On-Disk 磨耗測試機，測試塗層噴於 Pin 上，常溫磨耗試驗之對磨體則採用中國砂輪公司生產的砂輪（型號：WA-100-K-V）；以體積損耗量作為評估耐磨耗性質的依據，重量損失除以塗層密度即為體積損失量（利用阿基米德原理求密度值）。高溫磨耗試驗之對磨體，採軸承鋼材質，溫度之保持以瓦斯加熱處理。

測試條件如下：

常溫磨耗試驗

正向荷重：800g。

Disk 轉速：500rpm。

Pin 作用位置：距 Disk 圓心 3 cm。

高溫磨耗試驗

正向荷重：500g，1000g。

Disk 轉速：300rpm，500rpm。

Pin 作用位置：距 Disk 圓心 3 cm。

其破壞表面以 SEM 進行分析。

## 四、結果與討論

### 4-1 塗層之結構特性

高速火焰熔射塗層的建立是一個個部份熔融的粉末，撞擊常溫狀態下的基材表面，形成急冷薄片堆疊而成。圖一(a)為塗

層表面組織，其扁平狀的薄片堆積型態清晰可見。圖一(b)為塗層截面金相圖，因為 NiCr 合金熔點為  $1400^{\circ}\text{C}$  左右，而  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  的熔點為  $1811^{\circ}\text{C}$ 。故 NiCr 能充分的熔融， $\text{Cr}_3\text{C}_2$  只能部份的熔融，因液態的 NiCr 在基材表面具有較佳的潤溼性，可以形成塗層與基材間的鍵結，並且使  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  粉末均勻的散佈在塗層間。其中 a 為 NiCr 未熔金屬基地，b 為  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  未熔粉末。圖一(c)~(e)為塗層不同區域 EDAX 分析結果，其中 c-塗層較白區的成分分析顯示，在這區域中除了 NiCr 金屬基地外，也有一些碳元素的出現。d-在此區域內 Ni 的強度減弱，碳的強度提昇。在此可推測熔射過程中，大部份的熔融 NiCr 基地包夾(embedding)住碳化物撞擊基材，造成部份碳化物及燃氣中的碳融入 NiCr 基地，形成不同程度的灰體賦色相(grey colorations)。

### 4-2 塗層熱處理後之結構特性

圖二為塗層分別經過不同熱處理條件後硬度分佈情形。由圖中的硬度分佈曲線可發現， $545^{\circ}\text{C}/5\text{hrs}$  熱處理的塗層硬度分佈在  $950\sim 1350\text{Hv}$ 。當熱處理溫度超過  $545^{\circ}\text{C}$  之後，硬度值開始下降且硬度分佈範圍也增大。由此可推測其塗層開始退化。

圖三為塗層的 X-Ray 繞射測試結果，未經過任何處理時的塗層顯示，部份  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  在熔射過程已因脫碳而形成  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的形成方式分別為：1. 金屬基地內的鎳、鉻原子與助燃氣氧產生反應。2.  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  粉末表面部份熔融且無 NiCr 基地相包覆在外，使得  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  直接與氧氣接觸，在表面形成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  層。塗層在  $545^{\circ}\text{C}$  熱處理後，其 XRD 結果並無明顯變化，但從  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  與  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  的相對強度來比較， $\text{Cr}_3\text{C}_2$  有明顯增加的趨勢。此結果與 Kim(8)使用電漿熔射(Plasma spraying)噴塗  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ -NiCr 時，塗層經熱處理產生  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  回復(recovery)的結果相似。但無法判斷 NiCr 基地有氧化反應。因為  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  硬度達到  $1300\text{Hv}$  故此時塗層硬度獲得提昇。塗層經  $800^{\circ}\text{C}$  熱處理後， $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  已經開始出現，此乃  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ 、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$  與 NiCr 金屬基地互相擴散反應的相變化。從 Cr-C 相圖可知， $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  的熔點僅  $1576^{\circ}\text{C}$  且含碳量

為 5.6wt%。根據 Hwang(9)的研究指出，700~800°C 熱處理的塗層，其 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生成來自於 NiCr 基地的氧化；900~1000°C 熱處理，其 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生成來自於 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的氧化。本實驗熔射塗層在 1000°C 熱處理的 XRD 分析，結果顯示大量的 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 及 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 出現，此時的反應機構為 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 與 NiCr 反應產生 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>，Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的反應式為： $Cr_3C_2 + O_2 \rightarrow Cr_2O_3 + CO$ (9)。

圖四為塗層經 545°C 熱處理後之微觀組織，其組織與未經熱處理塗層幾乎一致，因氧與鉻在測 EDAX 時，其反應峰位置會互相從疊，故無法驗證氧化物的分佈情形。但由圖中 NiCr 基地的灰體賦色相的碳化程度有增加的趨勢。

#### 4-3 塗層 POD 磨耗之破損分析

經熱處理後之塗層具有高硬度及鍵結力衰退的特性，尤其表面的氧化程度最高。故再進行磨耗測試前均做 5 分鐘的預備磨耗。由熱處理後之塗層微硬度測試結果顯示，經 550°C 5 小時持溫之熱處理可得最佳之硬度分佈，其磨耗測試後（磨耗條件：300rpm, 9.8N 負載及 550°C）之塗層表面（圖 5 所示）。磨耗過程中脫落之塗層顆粒並其周圍產生犁田效應非常低，這可能是塗層的高硬度減少因脫落顆粒的磨耗，但相對的使其磨耗過程之摩擦係數增加而重量損失低。

#### 四、結論

高速火焰熔射碳化鉻-鎳鉻塗層組織，主成相包括：Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 及 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。塗層在經過 545°C/5hrs 熱處理條件之後，部份 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 獲得回復且 NiCr 基地在熔射過程中融入的碳也將均勻的擴散，使得塗層硬度獲得提昇。隨著熱處理溫度的增加，Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>、Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 開始脫碳衰退為 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 且氧化物 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 開始在塗層間生成，造成微裂縫出現及塗層間鍵結的弱化。

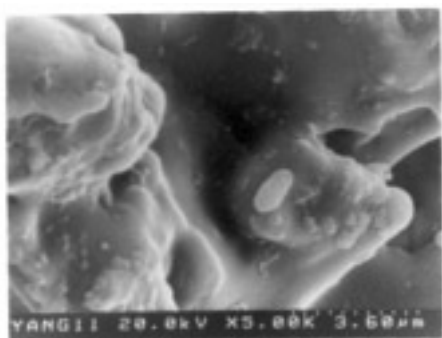
550°C 5 小時持溫之熱處理可得最佳之硬度分佈，其磨耗測試後，磨耗過程中脫落之塗層顆粒並其周圍產生犁田效應非常低，而大幅降低塗層之重量損失。

#### 參考文獻

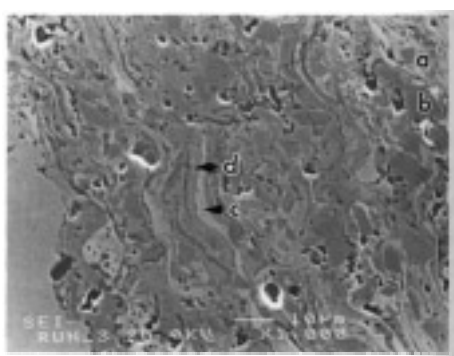
1. T. A. Tayler, M. P. Overs, J. M. Quets and R. C. Tunker, *Thin Solid Films*, 107(1983), P427-435.
2. Harold E. Sliney, *J. Vac. Sci. Technol.*, A4(6), Nov/Dec 1986, P2629-2632.
3. D. R. Sielski and P. Sahoo, *Proc. Int'l Thermal Spray Conf.* 1996, P159-166.
4. S. Zimmermann and H. Kreye, *Proc. Int'l Thermal Spray Conf.* 1996, P147-152.
5. D. C. Crawmer and J. D. Kerbsach, *Proc. Int'l Thermal Spray Conf.* 1992, P127-136.
6. M. Sasakl, F. Kawakaml, C. Komakl and M. Ishide, *Proc. Int'l Thermal Spray Conf.* 1992, P165-170.
7. T. Chon, B. A. Kushner and A. J. Rotolico, *Proc. Int'l Thermal Spray Conf.* 1991, P12-18.
8. D. -Y. Kim, M. -S. Han and J. -G. Youn, *Proc. Int'l Thermal Spray Conf.* 1996, P123-128.
9. S. Y. Hwang and B. G. Seong, *Proc. Int'l Thermal Spray Conf.* 1993, P587-592.

表一、熔射塗層參數

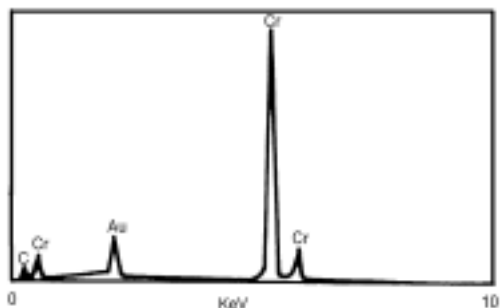
氧氣流量：300SLPM	槍管長度：4inch
丙烯流量：75SLPM	熔射距離：200mm
氮氣流量：20SLPM	工件表面速度： 100rpm
送粉速率：50g/min	



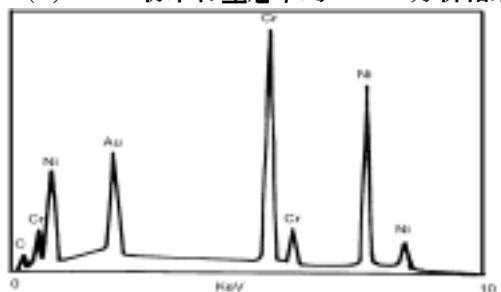
圖一(a)、塗層的自由表面組織。



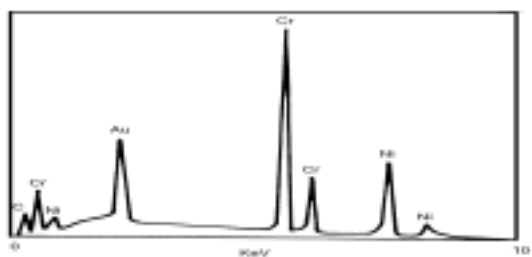
圖一(b)、塗層截面金相圖。



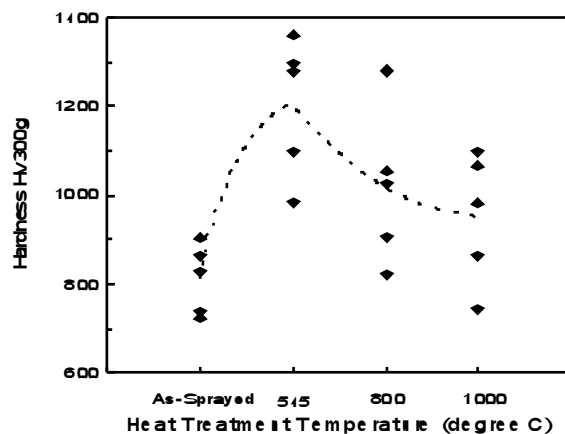
圖一(c)、Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>粉末在塗層中的EDAX分析結果。



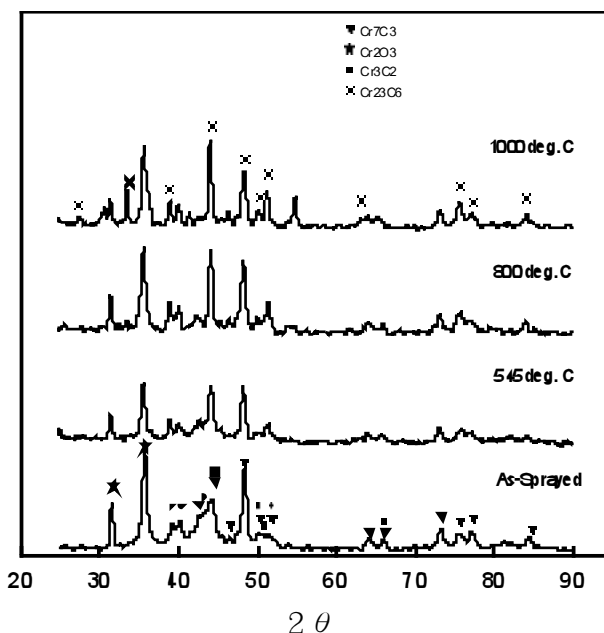
圖一(d)、c點位置的EDAX成分分析結果。



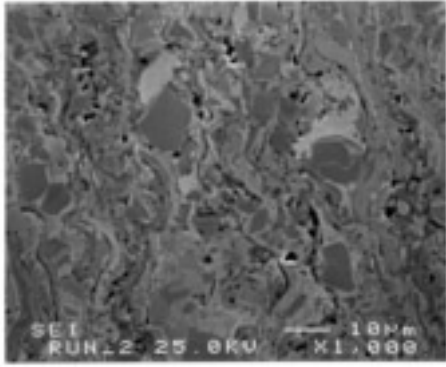
圖一(e)、d點位置EDAX成分分析結果。



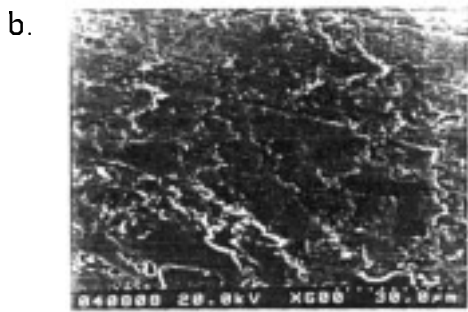
圖二、熔射塗層經過熱處理後硬度分佈圖。



圖三、熔射塗層經熱處理後XRD分析圖。



圖四、塗層經 545°C/5hrs 熱處理後，截面金相組織。



圖五、塗層於 545°C/5hrs 熱處理後，經 4 小時 550°C POD 磨耗後之塗層表面。(a)×250，(b)×600。