

溶射による耐高温腐食性材料の開発（第1報）

小石川勝男* 中島秀樹*
篠塚正樹** 田中勝***
矢部守男***

1.はじめに

経済環境、生活環境の変化に伴い、電気エネルギーの低コスト、生活ゴミ、産業廃棄物の焼却の問題や燃焼の低コスト化が大きな課題となっている。これらに使われている高温設備においては、高温や燃料の不均質の影響から燃焼環境が厳しく、炉内の材料損傷が激しい。さらには燃焼コントロールセンサー部品も酸化、損傷を受ける。そのために経済コストなどからこれらの設備の向上が求められている。

そこで、材料の損傷を防ぐための手段として、表面改質分野の一つとして溶射法がある。この溶射法の特徴は耐摩耗性、耐腐食性、耐熱性などを既存の製品に付与し、著しくその性能を高めるため、各種工業分野に応用化されつつある。さらに溶射技術は年々向上しており、中小企業においてもその適用が可能な技術である。

しかし、課題点として酸化や腐食性ガス環境では、溶射被膜の機械的強度、気孔などにより、まだ十分な性能を有する被膜が得られていないのが現状である。これらの点を解決することが強く望まれている。

そこで、溶射法によって耐高温腐食材料を作成し、検討したので報告する。

2.実験方法

高温燃焼環境で使用する溶射被膜で最も要求される性能は、酸素や SO_x 、 Cl などの腐食性ガスに対する耐腐食性である。また、燃焼装置の温度変化に伴う溶射被膜の熱衝撃性も上げられる。溶射被膜層は、その特徴から気孔を層内に多数内在させており、腐食ガスが容易に浸透することや、温度変化時に基材との熱膨張差に伴って割れも生じやすい。このようなことから高温腐食性改善のための溶射被膜生成には溶射材料の選択さらには溶射法、溶射被膜の形成方法がその性能を大きく左右する。

そこで、本研究では、まず SO_x 、 Cl や O などの高温腐食性ガスに対して優れた耐食性を有する溶射被膜を得るため、市販の溶射材料と混合粉末した溶射材料を比較検討するため、 IPM 値、断面観察、酸化試験、熱サイクル試験等について実施する。

2-1試験片形状

腐食試験するためには試料全面を被覆する必要があるため、図1に示す試料に溶射被膜を作製した。今回溶射被膜の厚さをほぼ0.5mm程度とした。

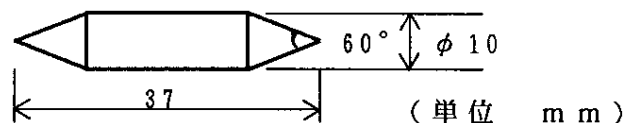


図1 試験片形状

2-2溶射粉末

今回用いた溶射粉末及び溶射法を表1に示す。基材は従来の材料のSUS310Sとした。溶射被膜作製後の試験片を図2に示す。これ以降溶射粉末をNo.と呼ぶことにする。

表1 溶射粉末主成分と溶射法

試料 No	溶射粉末主成分	溶 射 法
1	Ni+Cr(市販品A)	高速ガスアーク溶射 (HVOF)
2	Ni+Cr+Ir(市販品AにIr混合)	
3	Cr+Mo+Fe+Ni	
4	Cr+Al+Ni	プラズマ溶射(APS)
5	Ni+Cr(市販品B)	高速ガスアーク溶射
6	Ni+Cr+Ir(市販品BにIr混合)	高速ガスアーク溶射

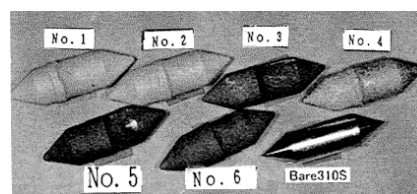


図2 溶射被膜作製後の試験片

2-3腐食方法

溶射被膜の高温腐食を評価するために、高温腐食試験法として実機試験などを含め9種類の試験方法の中から初年度は基本的な合成灰塗布試験を採用して行った。まず、合成灰塗布試験方法の手順は、合成灰を試験片に塗布し、これを図3に示すようにアルミ磁性ポート上に乗せて電気炉に静置して行う試験法である。合成灰の塗布法としては合成灰を有機溶剤に懸濁させ、試験片に塗布する。

今回、合成灰として $85Na_2SO_4 + 15NaCl$ を使用し、腐食量を評価することにした。

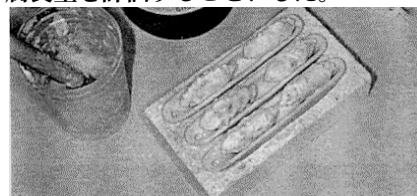


図3 試験片の設置状況

3.実験結果

3-1高温腐食試験のIPM評価

高温腐食試験は、試験片に合成灰を塗布し、電気炉に入れ各温度を設定後24時間連続運転した。その高温腐食の評価方法は次式で行った。

$$IPM \text{ (Inch Per Manth)} = 287W/ATD$$

ここで、W：重量減(g)、A：試験片表面積(cm^2)、

*材料応用部 **いばらきサロン ***ニダック(株)

T：腐食試験時間（h r），D：密度（g／cm³）である。

表1にはI P M値を示す。この表からみるとNo. 4，5が良いことがわかった。

その腐食試験後の試験片外観を図4に示す。また，合成灰は500℃以下では融けないため試験は行っていない。

表2 I P M値

No	700℃×24hr	1100℃×24hr
1	0.000	0.230
2	0.000	0.110
3	0.140	0.390
4	0.020	0.000
5	0.000	0.010
6	0.170	0.100

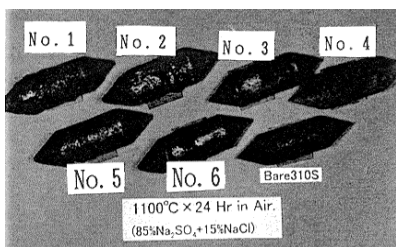


図4 腐食試験後の外観

3-2高温腐食試験後の溶射被膜断面観察

高温腐食試験後の溶射被膜断面観察について，700℃，1100℃の2種類を取り上げ観察した。その観察結果を表3に示す。また，その断面の走査型電子顕微鏡写真を図5に示す。

表3 高温腐食試験後の断面組織観察

試料 No	観 察 結 果	
	700℃時	1,100℃時
1	母材との界面に酸化物が生じており，APSでの粒状組織が消えて比較均一な組織になっている。	母材の界面が特に腐食しているというわけではないが，母材近傍にCrの硫化物が析出している。
2	No. 1と同様である。Irの粒子が白くはっきり認められる。	No. 1と同様である。共晶状のCr酸化物が認められる。
3	全体的に溶射被膜内の酸化物が見られる。	溶射被膜層全体が編み目状に腐食しており，大きなポイドも生成している。
4	初期の溶射被膜層からの変化は認められない。	溶射被膜層および母材の変化が少ない。
5	外観的には大きな割れは認められなかったが，No. 5と同様に溶射被膜層は剥離している。	溶射被膜層が全体的にポイドや酸化物を多く含んだ状態になっており，母材界面が酸化している。
6	粒界腐食（酸化）を生じている。	粒界腐食及びCrの酸化物の析出が認められる。

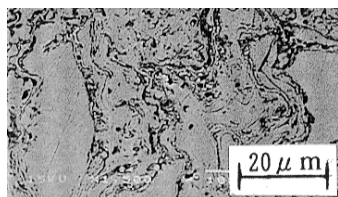


図5 断面写真

試料 No.5

3-3酸化試験

溶射被膜の耐酸化を確認するために，酸化試験として大気中1100℃雰囲気中に試験片を300時間放置した。試験後の試験片の外観を図6に，試験結果を表4に示す。

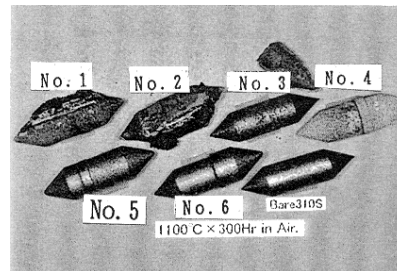


図6 酸化試験後の外観

表4 酸化試験結果

試料 No	観 察 結 果
1	溶射被膜は溶融し変形した。
2	溶射被膜は溶融し変形した。
3	完全に剥離した。
4	外観目視では変化は認められない。
5	外観目視では変化は認められない。
6	表面が酸化被膜で覆われた。

3-4熱サイクル試験

溶射被膜の耐熱性を確認するために，熱サイクル試験として大気中700℃雰囲気から室温へ熱サイクルを3回，大気中800℃雰囲気から室温へ熱サイクルを3回，大気中900℃雰囲気から室温へ熱サイクルを3回，連続的に行った。試験中は目視で割れの有無などを観察した。試験後の試験片の状態の写真を図6に示す。結果はCr含有量が高い場合，溶射被膜の割れが生じることがわかった。

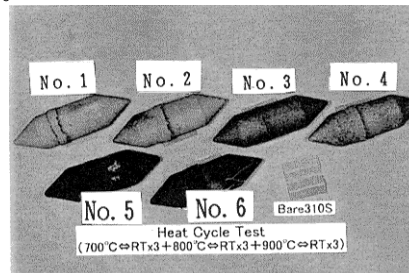


図6 熱サイクル試験後の外観

4.結果

今回，耐高温腐食表面被膜を得るために溶射法により溶射被膜を作製し，高温腐食試験を行った結果，次のことが分かった。NiCr(市販品B)溶射被膜は，I P M評価や高温腐食性は，耐腐食性に広く使われているNiCrAlYと同等の性能を示すことが分かった。しかし，Crが高いと溶射被膜が割れ易いことが判明した。