

溶射による耐高温腐食性材料の開発（まとめ）

小石川 勝男* 中島 秀樹*
田中 勝** 矢部 守男**

1. はじめに

ゴミ焼却炉の炉内温度管理用の温度計保護管は、酸化やエロージョン、高温腐食が原因で、約3ヶ月で使用不可能となり交換している。また、ゴミ焼却時に排出されるダイオキシンを防止するため、現在は炉内温度を以前よりも約100℃高く設定したり、炉内温度上昇防止に水を噴霧するなど、温度計保護管は厳しい環境で使用されている。このようなことから、現在、温度計保護管の耐高温腐食性の向上や長寿命化が望まれている。

昨年の研究では、文献や焼却炉などの実機環境で実績のある市販材料および鑄造材で実績のある50Cr-50Ni材料を用いて試験片表面に溶射被膜を作製し、高温腐食試験および熱サイクル試験を実施した。その結果、50Cr-50Niの溶射被膜は、耐高温腐食性は十分であったが、熱サイクル試験においては、被膜が高温で硬化するため被膜が剥離しやすくなるという欠点もあった。そこで今年度は、Crの割合を減らした35Cr-65Ni溶射材料を新たに製作し、これを中心に実験室レベルでの耐高温腐食試験で評価したのち、実機表面に溶射被膜を作製してゴミ焼却炉にてフィールド試験を実施したので報告する。

2. 試験方法

2.1 試験片作製

試験片作製には、図1に示すような高速フレイム溶射装置を用いて、表1に示す溶射材料を試験片表面に溶射した。溶射被膜を作製する基材には、温度計保護管の材質と同じSUS310S材を用い、図2のような10×30mmの棒の両端を60°の円錐に加工した物を使用した。また、溶射被膜の厚さをほぼ0.5mmとした。

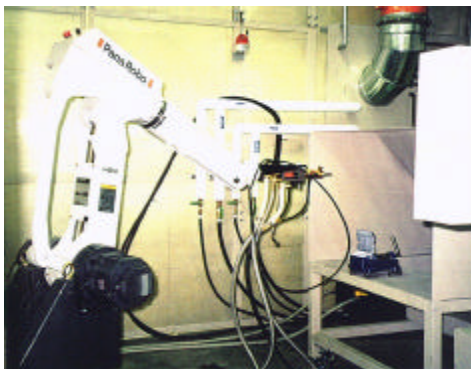


図1 高速フレイム溶射装置

表1 溶射粉末材料主成分

	主成分	溶射プロセス	備考
A	35Cr-65Ni	HVOF	新規材料
B	(35Cr-65Ni)+10%Al	HVOF	A+10%Al
C	(35Cr-65Ni)+10%(962)	HVOF	A+10%(962)
962	22Cr-10Al-1Y-Ni Bal.	Plasma	市販材料

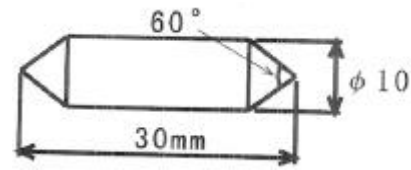


図2 試験片形状

2.2 高温腐食試験

溶射被膜の高温腐食を評価するために高温腐食試験を実施した。試験法としては、合成灰塗布法を採用した。合成灰塗布法は、硫酸ナトリウム(Na₂SO₄)と塩化ナトリウム(NaCl)を85:15で混合した粉を、試験片全体に塗布し、これを図3のようなアルミ磁性ポートに乗せて電気炉で加熱、腐食する試験方法である。

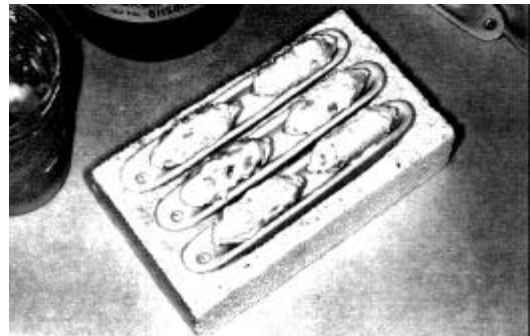


図3 高温腐食試験用Al磁性ポート

被膜の腐食の評価には、腐食率IPY (inch per year)を用いた。IPYとは、下記の式のように、腐食試験前後の重量から腐食による重量減を測定し、1年間に何インチ腐食するかに変換したものである。

$$IPY(\text{inch per year}) = 3444W / ADT$$

W: 重量減(g)

A: 試験片表面積(cm²)

T: 腐食試験時間(hr.)

D: 密度(g/cm³)

2.3 熱サイクル試験

溶射被膜の熱衝撃性を確認するために、熱サイクル試験を実施した。熱サイクル試験は、大気中700℃雰囲気から室温への熱サイクルを3回、大気中800℃雰囲気から室温への熱サイクルを3回、大気中900℃雰囲気から室温への熱サイクルを3回、連続的に行う試験である。試験中は目視にて、被膜の割れの有無を観察した。

3. 試験結果

3.1 高温腐食試験

溶射被膜作製後の試験片外観を図4に、また、被膜断面組織を図5に示す。

*材料応用部 **ニダック(株)

35Cr-65Ni の溶射被膜は、被膜内部に気孔や酸化物が少なく、また被膜と基材との境界の酸化物も少なく、密着性は良好だと推察される。

35Cr-65Ni に Al を 10% 添加した材料の被膜は、Al の粉末が大きな塊状になって分布しており、溶射組織とのなじみ良好とは言えない状態で、Al による封孔効果はあまり期待できないと考えられる。

35Cr-65Ni に耐腐食性材料である 962 (Ni22Cr10Al1Y) を 10% 添加した材料の被膜は、添加した 962 の粉末がほとんど確認できない状態である。

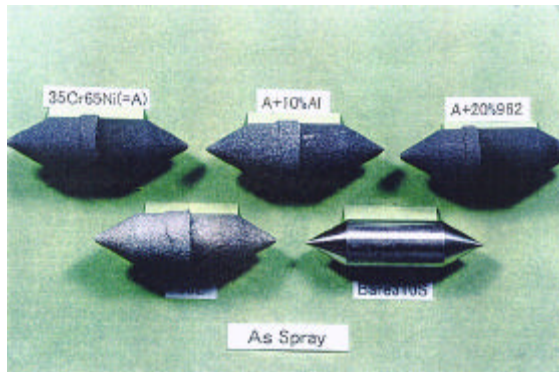
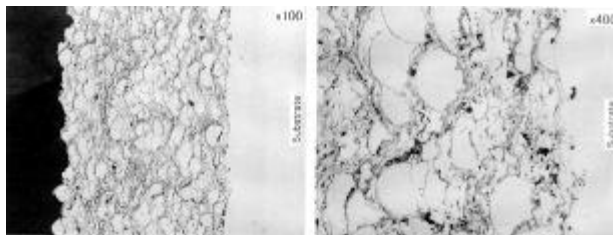
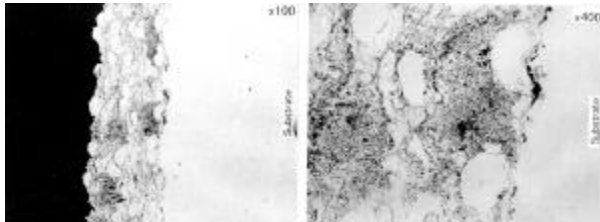


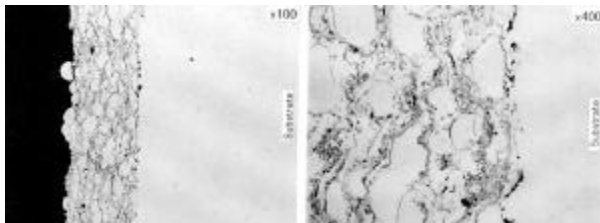
図 4 溶射被膜作製後の外観



35Cr-65Ni



35Cr-65Ni+Al



35Cr-65Ni+962

図 5 溶射被膜断面組織

高温腐食試験の結果を図 6 に示す。比較のために昨年度実施した高温腐食試験の結果も併せて示す。

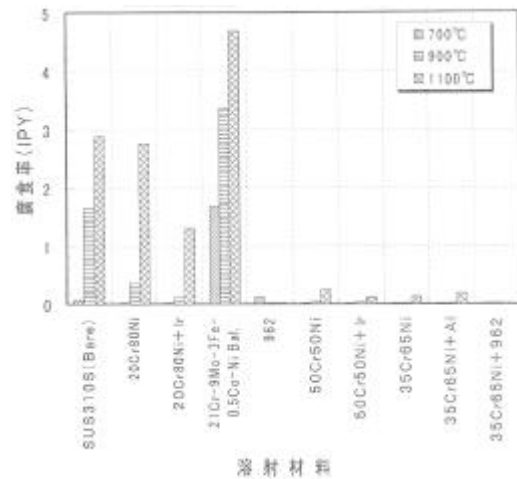


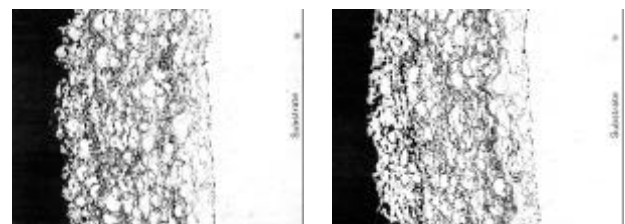
図 6 高温腐食試験結果

今年度使用した 35Cr-65Ni ベースの材料は、3 種類とも耐高温腐食に優れた性能を示した。

1100 の高温腐食試験後の溶射被膜断面を図 7 に示す。35Cr-65Ni の被膜は、溶射被膜表面付近に酸化物が多く存在し、腐食が進行しているのが確認できる。しかし、基材と被膜との境界には変化が見られなかった。

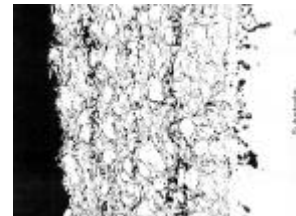
35Cr-65Ni に Al を添加した被膜は、35Cr-65Ni のみの被膜と同様な状態であるが、耐酸化効果を期待して添加した Al 粉末は、確認できない状態であった。

35Cr-65Ni に市販材料の 962 を添加した被膜は、35Cr-65Ni のみの被膜よりも腐食が進んでおり、被膜内部まで腐食が進行している。基材と被膜との境界でも腐食生成物が見られ、962 粉末の添加が悪影響したと考えられる。



35Cr-65Ni

35Cr-65Ni+Al



35Cr-65Ni+962

図 7 高温腐食試験 (1100)後の溶射被膜断面

3.2 熱サイクル試験

熱サイクル試験後の試験片外観写真を図 8 に示す。

今年度作製した 35Cr-65Ni ベースの 3 種類の被膜は、どれも外観に変化が見られなかった。昨年度の試験では、Cr の含有量の多い 50Cr-50Ni の被膜にクラックが発生したが、Cr の含有量を減らした 35Cr-65Ni の被膜には変化は見られず、熱衝撃性に強いことが確認できた。

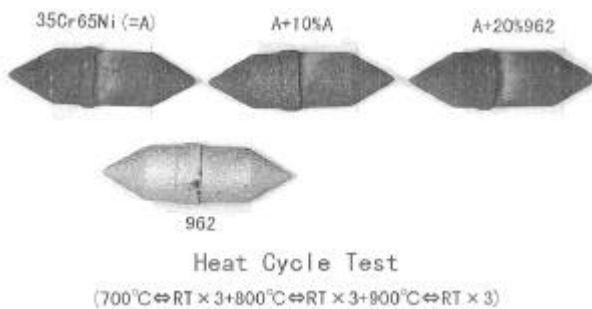


図8 熱サイクル試験後の試験片外観

3.3 フィールド試験

これまでの試験より、35Cr-65Ni の溶射材料が耐高温腐食性および熱衝撃性にも優れていたため、この材料を温度計保護管の耐高温腐食性材料に選択し、実際の製品表面へ溶射被膜を作製した。温度計保護管への溶射被膜作製状況と被膜作成後の温度計保護管を図9に示す。



図9 溶射被膜作製状況と被膜作成後の温度計保護管

溶射被膜を作製した温度計保護管は、現在、ゴミ焼却場の焼却炉にてフィールド試験を実施中で、現在4ヶ月を経過しており現時点において従来の物よりも寿命が延びることが確認できた。図10は、現在フィールド試験を行っているゴミ焼却炉である。



図10 フィールド試験実施中のゴミ焼却炉

4. まとめ

昨年度開発した50Cr-50Ni 溶射材料は、耐高温腐食性に優れていたが、熱衝撃性には弱く、熱サイクル試験において被膜に割れを生じた。そこで、今年度はその割れの原因となっているCrの割合を減らした35Cr-65Ni 溶射材料を新たに作製し、昨年同様、高温腐食試験および熱サイクル試験により被膜の性能を評価した。

その結果、35Cr-65Ni の被膜は、昨年度耐高温腐食性の良かった50Cr-50Ni と同等の耐高温腐食性を示すとともに、熱サイクル試験においても安定しており、熱衝撃性にも優れた性能を示すことが分かった。この35Cr-65Ni 溶射材料を温度計保護管の耐高温腐食性材料として表面へ溶射し、フィールド試験実施のためゴミ焼却場の焼却炉の中へ使用した。現在、焼却炉の中へ適用してから4ヶ月を経過し、従来の温度計保護管よりも寿命が延びることが確認できた。

今後は、現在フィールド試験中の温度計保護管の寿命を確認した上で、溶射加工コストおよび寿命延長に伴うメンテナンス費用の低減などを考慮し、実用化に向けて進める。また、ゴミ焼却炉以外の温度計保護管への適用や温度計保護管以外の高温腐食の激しい製品・部品への適用も検討している。