

各 位

大阪富士工業株式会社

公益社団法人腐食防食学会 技術賞受賞のお知らせ

標記の件、弊社技術センター社員「石橋 修」が、関西電力株式会社様、株式会社高温腐食防食テクノロジーサーチ様、北海道大学様と共同執筆した論文「石炭燃焼ボイラ火炉管用 Cr_3C_2 -NiCr溶射皮膜の実験室的評価」（腐食防食学会誌「材料と環境」vol.63 No.6（2014））が、腐食防食学会「材料と環境2016」講演会（5月25日～27日、於つくば国際会議場）において、公益社団法人腐食防食学会様から技術賞を受賞致しました。これまでの関係者の皆様のご指導ご鞭撻に厚く御礼申し上げます。

以下に本技術による成果と適用先拡大への取り組み、並びに論文と表彰状を掲載させていただきます。

1. 本技術による成果

①微粉炭燃焼ボイラ管 耐食耐磨耗溶射皮膜の耐久性 従来比3倍以上

従来溶射材料皮膜：2年毎の定検・定修時に補修溶射必要

本開発材料皮膜：6年目の定検時点でも、素管面露出やヒートクラック等の異常を認めず

②ボイラ管の溝状腐食の抑制効果 従来比3倍以上

従来溶射材料皮膜：2年毎の定検時に局部的にヒートクラックに起因する溝状腐食が見られ定修時に補修溶射が必要

本開発材料皮膜：6年目の定検時点でも、ヒートクラックに起因する溝状腐食は認められず

2. 適用先拡大への取り組み

①2016年5月

鹿島IPP ボイラ：82㎡に開発材溶射施工 関西電力株式会社様以外での採用 第1号

②2017年3月1日～3日

次世代「火力発電EXP」：東京ビッグサイト ボイラ用開発材の実機適用事例の出展・PR

弊社は様々な産業分野のお客様との共同開発や産学連携に基づいた技術開発に注力しております。特に今回表彰を受けた「溶射」技術は、多分野への応用可能性を秘めた将来性の高い技術であると認識し、積極的に活動しております。表面改質の研究開発にご興味のある方、或いはお困りのことがありましたら是非当社までお問い合わせ下さい。

お問い合わせ先

大阪富士工業株式会社 技術センター

〒660-0811 兵庫県尼崎市常光寺1-9-1

Tel：06-6487-1867

Fax：06-6487-2096

※当社溶射事業専用 HP <http://thermalspray.offic.co.jp/>

以上



石炭燃焼ボイラ火炉管用 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 溶射皮膜の 実験室的評価*

京 将司**, 中森正治***, 石橋 修†, 黒川一哉††

** 関西電力株式会社 電力技術研究所

*** 株式会社高温腐食防食テクノサーチ

† 大阪富士工業株式会社 技術センター

†† 北海道大学大学院工学研究院

附属エネルギー・マテリアル融合領域研究センター

Laboratory Evaluation of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ Spray Coatings for Water Wall tubes of Coal Firing Boiler.

Shoji Kyo**, Masaharu Nakamori***, Osamu Ishibashi† and Kazuya Kurokawa††

** Power Engineering Research and Development center, Kansai Electric Power Co., INC.

*** High Temperature Corrosion & Protection Technoservice
† Technical center, Osaka Fuji Co. Ltd.

†† Center for Advanced Research of Energy and Materials,
Faculty of Engineering, Hokkaido University

Long-term stability operation is requested in the boiler for thermal power generation. Recently, thinning in the tube of heat exchanger due to the grooving corrosion has been actualized in the pulverized coal combustion boiler.

Corrosion damage with the grooving corrosion was detected in the burner zone and nearby area with high thermal load as a consequence of cyclic thermal stress (localized tube surface temperature fluctuation on account of slag detachment and tube surface temperature fluctuation induced by wall blower operation and other causes) on the furnace side of the tube wall in an atmosphere containing H_2 , H_2S , and O_2 , which leads to cracking of the corrosion product layer. Thermal spray coatings applied to the surface of boiler components such as heat exchanger tubes are effective as the countermeasure. In this paper, the $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ spray coating was performed by the high-velocity oxygen fuel spraying (HVOF) and the atmospheric plasma spraying (APS). The characteristics of the spray coatings were evaluated by adhesive strength, high temperature hardness, and the abrasive wheel wear test, the high temperature erosion test, and the high temperature corrosion test, etc. The evaluation results proposed the method of evaluating the spray coatings to apply to the coal fired boiler in the laboratory.

Key words : high temperature corrosion, pulverized coal firing boiler, water wall tube, wall blower, grooving corrosion, sulfidation, erosion, thermal spray coating, atmospheric plasma spraying, high velocity oxygen fuel spraying

1. 緒 言

大容量の微粉炭燃焼ボイラは、主軸電源として長期安定運転が求められている。しかし、燃焼灰由来のボイラ伝熱管の損傷が多発し、長期安定運転に支障を来している。

その損傷は、燃焼灰が伝熱面に付着・堆積するために伝熱阻害を起こすが、それを解消する目的でウォールブロワが設置されている。しかし、蒸気噴霧によりスチームエロージョンやアッシュエロージョンが生じる。また、

燃焼室内は、環境対策の一環により低 O_2 燃焼され、 NO_x の発生を抑制するが、還元性雰囲気が生起し、硫化腐食の環境となっている。それに加え、火炉側の管表面に生じる繰り返し熱応力（スラグの付着脱落による局部的な管表面温度変化、デスラッグ作動中や運転中の管表面温度変化など）に起因する溝状腐食が報告されている¹⁾。その対策として、従来、 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-25mass\%NiCr}$ ($\text{Ni:Cr} = 80 \text{ mass\%} : 20 \text{ mass\%}$, 以下 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ とする) を溶射する方法が採用されているが、施工された溶射皮膜は摩耗減肉、腐食減肉、割れ、剥離などにより著しく損傷を受け、2 年程度の使用でメンテナンスが必要となっている²⁾。そこで、伝熱管の寿命延長を図るため、現用の $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 溶射皮膜の耐久性改善や新規溶射材料の開発が期待される。それら改善、新規開発材の実用化には、まず実験室的な評価を行い、次いで実機での検証が必要となるが、 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ の実機ボイラに適用するための評価プロセスを示した報告は見あたらない。 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ の溶射方法は、HVOF³⁾⁻⁵⁾ および大気プラズマ溶射 (APS/Atmospheric Plasma Spraying : 以下 APS とする。)⁶⁾⁻⁸⁾ が使用されるが、福田⁹⁾によれば、溶射皮膜を形成する

* 第 58 回材料と環境討論会 (名古屋, 2011 年) および第 59 回材料と環境討論会 (旭川, 2012 年) で一部発表

** 〒 661-0974 尼崎市若王寺 3-11-20 (3-11-20 Nakouji, Amagasaki, 661-0974 Japan)

*** 〒 676-0082 高砂市曾根町 1049-3 (1049-3 Sone-Cho, Takasago, 676-0082 Japan)

† 〒 592-0001 高石市高砂 3-69 (3-69 Takasago, Takaishi, 592-0001 Japan)

†† 〒 060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目 (Kita13 Nishi8, Kita-Ku, Sapporo, 060-8628 Japan)

粒子間結合力の高いHVOFが適しているとされ、実機における同一環境下でHVOFの方がAPSに比べ5倍程度、耐摩耗性が優れている試験結果が示されている。富田ら¹⁰⁾は、減圧プラズマ溶射とHVOFの皮膜の硬さ特性を皮膜組織から考察し、減圧下では皮膜組織に導入される気孔が少なく、緻密性が向上し、粒子間結合力が大きいことを報告している。一方、APSやHVOFにも溶射火炎の出力が異なるいくつかの種類があるが、それらの皮膜特性を比較した研究報告は見あらず、皮膜組織との関連性が明らかにされていない。また、石炭燃焼ボイラを想定した還元性雰囲気中の高温ガス腐食環境での溶射皮膜の特性の報告¹¹⁾や高温エロージョン特性の報告もほとんど見当たらない¹²⁾ことから、石炭燃焼ボイラに適用するための溶射皮膜を総合的に評価する方法がない。

そこで、本報では溶射方法の異なる皮膜特性を気孔率との関係から考察し、実験室的な評価方法を確立するため、現用の Cr_3C_2 -NiCr溶射皮膜をHVOFとAPSによって作製し、それら溶射皮膜の密着力、高温硬さ、耐摩耗、耐高温腐食などの特性を評価した結果について述べた。また、その結果に基づいて実験室評価法を提案した。

2. 実験方法

2.1 溶射方法と溶射条件

溶射方法としてHVOFは、スルザーメテコ社製溶射機のDJ1000およびDJ2700を使用した。また、皮膜特性を比較するため、島津工業社製溶射機のTPA1500を使用し、APS溶射を行った。(以下それぞれの溶射機で作製した皮膜をHVOF (DJ1000), HVOF (DJ2700), APS (TPA1500) とする。) Table 1に各々の溶射条件、溶射材料の組成および平均粒径を示した。

2.2 皮膜断面組織観察と気孔率測定

溶射方法が決まれば溶射皮膜の断面組織と気孔率は適正な溶射条件が保持されたかを判定する有力な手段となる。特に耐食・耐摩耗の観点からは皮膜の緻密性が重要と考えられる。本報では以下の方法により溶射皮膜の断面組織観察と気孔率測定を実施した。試験片は、材質SS400、幅50 mm、長さ50 mm、厚さ4.3 mmの平板上にHVOF (DJ1000, DJ2700) 皮膜では、溶射距離250

mm (溶射機メーカー推奨値：以下標準溶射距離とする。) および350 mm, APS (TPA1500) 皮膜では、150 mm (溶射機メーカー推奨値：以下標準溶射距離とする。) および250 mmで溶射膜厚300 μm を目標に作製した。その皮膜の断面組織観察のために、試験片をマイクロカッターで1/2に切断し、エポキシ樹脂に埋め込み、1 μm 粒径のダイヤモンド砥粒を用いてバフ研磨により表面を仕上げた。その断面を光学顕微鏡により皮膜のクラック発生の有無、皮膜の浮き上がり、基材と皮膜界面のプラスト材の残存状況を観察し、欠陥の有無を調査した。また、皮膜中の気孔および介在物は皮膜欠陥になるため、観察写真ではいずれも黒色で現れ、両者の区別は判別できないが、ここでは、混在割合を気孔率と定義し、光学顕微鏡により倍率105倍に統一して撮影し、画像処理ソフト(米国National Institute of Health社製NHI Image Ver1.62)を用いて画像解析により求めた。

次に、電子線マイクロアナライザ(EPMA)により溶射材料の熔融状況、溶射粒子間の密着状況、気孔や介在物(酸化物など)の分散状況を調査した。

2.3 基材との皮膜密着強さ

前項、皮膜組織と同様に溶射方法と溶射材料が決まれば、ほぼ所定の密着強さが得られるため、現用品のHVOFで作製した Cr_3C_2 -NiCr溶射皮膜の密着力を測定しておくことが重要であり、また前処理を含む不適切な溶射条件が適用されたか否かの判定にも有効と考える。

溶射皮膜と基材(SS400)との常温での密着強さを引張密着強さ試験およびせん断試験で評価した。両試験ともに応力負荷は、テスター産業社製(NTS-4700)引張試験機を用いて荷重負荷速度1 mm/min. で測定した。

2.3.1 引張密着強さ試験

JIS H 8402「溶射皮膜の引張密着強さ試験方法」を参考に溶射皮膜面に接着剤を塗布し、引張用治具に固定して実施した。その模式図をFig. 1に示す。試験片は、JISに準拠して作製し、HVOF (DJ2700) 皮膜とAPS (TPA1500) 皮膜について、溶射距離が密着強さに及ぼす影響を調査した。溶射距離は、標準溶射距離と標準溶射距離+100 mmの2条件で引張密着強さを評価した。

Table 1 Spraying condition, powder compositions and average particle sizes.

HVOF			APS	
Spray system	DJ1000	DJ2700	Spray system	TPA1500
Fuel :			Arc current (A)	800~850
LPG ($\times 10^{-5}\text{Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	117~125	117~125	Arc voltage (V)	30~35
Oxygen ($\times 10^{-5}\text{Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	500~517	400~417	Argon ($\times 10^{-5}\text{Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	67~75
Air ($\times 10^{-5}\text{Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	667~708	583~633	Powder feed gas ($\times 10^{-5}\text{Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	5.8
Powder feed gas ($\times 10^{-5}\text{Nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	25	22	Normal spray distance (mm)	150
Normal spray distance (mm)	250	250		
Producing company name		Composition (mass%)	Average particle size (μm)	
FUJIMI INCORPORATED		75Cr ₃ C ₂ -25(80Ni20Cr)	23.5	

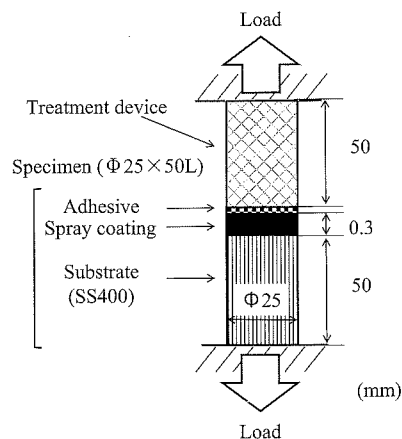


Fig.1 Schematic diagram of tensile adhesive strength test for thermal sprayed coatings.

2.3.2 セン断試験

溶射皮膜の密着強さは、皮膜または皮膜/基材界面での破壊応力が測定されるが、HVOF (DJ1000, DJ2700) 皮膜では、測定する溶射皮膜と基材界面より接着剤が先に破壊 (引張密着強さ: 約 90 MPa) する可能性があるため、接着剤強度を超える密着強さに対応する測定方法として、接着剤を使用しない、せん断力を溶射皮膜と基材界面に負荷するせん断試験を実施した。Fig. 2 にせん断試験の模式図を示す。試験片は、SS400 の基材に厚さ 500 μm の溶射皮膜を施工し、平面研削盤により幅 24 mm $\times$ 長さ 1.5 mm の溶射皮膜を残した試験片を作製した。

2.4 ヒートサイクル試験

実機ボイラに施工された溶射皮膜の割れや剥離などの損傷は、起動停止や負荷変動などに伴い基材と溶射皮膜の熱膨張率差に伴う熱応力が加わることが一因と考えられる。そのため、溶射皮膜に実機運用範囲と同程度のヒートサイクルを負荷して皮膜の健全性をヒートサイクル試験で評価した。

試験片は、ボイラ管 (材質火 STBA21S, 外径 27 mm, 内径 22 mm) を長さ 450 mm に切断加工後、その表面に溶射皮膜厚さを 325, 530, 620, 720 μm に施工し長さ 30 mm に切断して作製した。試験は電気炉大気中にて、室温 $\rightarrow$ 500 $^{\circ}\text{C}$ (昇温速度 0.17 $^{\circ}\text{C s}^{-1}$, 20 分間保持) $\rightarrow$ 炉外に取り出して大気冷却 (500 $^{\circ}\text{C} \rightarrow$ 室温, 冷却速度約 0.18 $^{\circ}\text{C s}^{-1}$) のヒートサイクルを 10 サイクル実施した。サイクル試験後の皮膜の割れや剥離を皮膜表面にエタノールを噴霧して損傷を確認し、損傷箇所を管周方向に切断して光学顕微鏡により皮膜の健全性を評価した。

2.5 皮膜の高温硬さ測定

現用品の HVOF で作製した $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 溶射皮膜の常温硬さはおよそ 960 Hv 程度¹³⁾ であるが、ボイラ伝熱面へ耐摩耗皮膜として利用する場合、伝熱管表面温度での皮膜硬さ (保持) が重要となるものの、公表されたデータは少なく本報では以下、日本工学製高温顕微硬度計 (QM 型) でピッカース硬さを JIS Z 2244 に準じて 10 点測定し、平均値で評価した。試験片は、材質 SS400, 幅 50 mm, 長さ 50 mm, 厚さ 4.3 mm の平板上に溶射皮膜

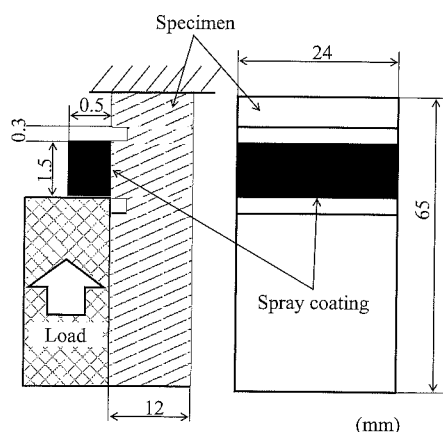


Fig. 2 Schematic diagram of shear stress loading test of thermal sprayed coatings.

厚さ 300 μm を目標に施工し、幅 5 mm, 長さ 10 mm, 厚さ 4.6 mm に切断して作製した。測定条件は、 4×10^{-3} Pa 真空雰囲気中にて室温および 100 $\sim$ 500 $^{\circ}\text{C}$ まで 100 $^{\circ}\text{C}$ 間隔で加熱速度 20 $^{\circ}\text{C /min}$, 保持時間 5 分, 試験荷重 50 g, 荷重負荷時間 30 秒で測定した。

2.6 耐摩耗特性試験

2.6.1 摺動摩耗試験

現用品の HVOF で作製した $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 溶射皮膜の基礎的な摩耗特性を把握するため、常温での摺動摩耗試験を実施した。スガ試験機社製スガ摩耗試験機 NUS-ISO3 を用いて、試験片に #320 エメリー紙を 29.4 N の試験荷重で押し当てて、摺動回数 400 回ごとに試験片の重量変化を測定し、1600 回まで実施した。耐摩耗性は、減量によって評価した。試験片は材質 SS400, 幅 50 mm, 長さ 50 mm, 厚さ 4.3 mm の平板上に膜厚 500 μm の溶射皮膜を施工して作製した。

2.6.2 高温エロージョン試験

前述のように実機では噴射蒸気に巻き込まれた燃焼灰の衝突摩耗 (エロージョン) が想定される。溶射皮膜は溶融または未溶融粒子の積層する成膜過程より、積層粒子間の密着力に問題があり、プラストエロージョン型の摩耗に弱点を持つと言われている¹⁴⁾。特に高温環境では、皮膜特性の変化に対応してどの程度の特性を示すのか現用品でも不明な点が多い。本報では、HVOF (DJ1000) を用いて、摩耗材としてホワイトアルミナ (WA#180: 平均粒径 70 μm) を利用して高温エロージョン試験を実施した。試験片は、ボイラ管 (材質火 STBA21S, 外径 27 mm, 内径 22 mm) を長さ 75 mm に加工し、その表面に溶射膜厚 500 μm を目標に溶射施工して作製した。試験片の温度は、試験面 (溶射側) の試験片下部から直径 1.8 mm, 深さ 7 mm のキリ孔を設けて熱電対により測定し、実機使用環境である 450 $^{\circ}\text{C}$ を目標とするため、次の試験手順で実施した。試験開始前に試験片の予備加熱を溶射ガンからの燃焼火炎で加熱を行い、試験片温度が 400 $^{\circ}\text{C}$ に到達した後、溶射ガンにホワイトアルミナを供給して試験を開始した。Fig. 3 に高温エロージョン試験の模式図および溶射ガンの移動パターンを示す。溶射ガンは、幅 60 mm $\times$ 高さ 30 mm の範囲を高さ方向に 3 mm ピッチで移動させて Table 2 の試験条件でプラストを行った。耐摩耗性は、試験片の減量をプラスト面積で除して試験片の単位面積あたりの減量を算出して評価した。

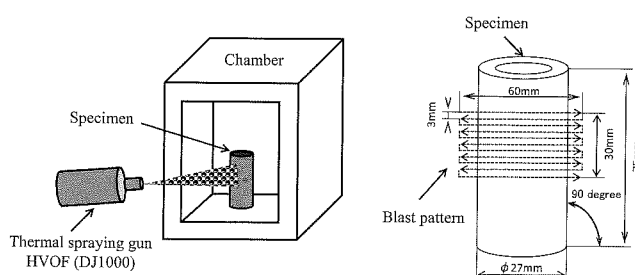


Fig. 3 Schematic diagram of high temperature erosion test and blast pattern.

Table 2 Erosion test condition.

Test element	Temperature ($\approx 450^{\circ}\text{C}$)
Testing system	DJ1000
Spray distance	300mm
Specimen size	$\Phi 27\text{mm} \times 75\text{mm}$
Specimen angle	90 degree
Abrasive (White alumina)	WA #180
Amount of blast	0.75~0.83g/s
Traverse speed	20mm/s
Number of cycles	3

2.7 高温硫化腐食試験

実機では低 O_2 燃焼の影響で還元性雰囲気が生じ、硫化腐食の発生が想定されるため、新たに適用される耐食・耐摩耗溶射皮膜には耐硫化腐食性の付与も重要な項目である。ここでは、耐高温硫化腐食性評価の一環として現用品の硫化腐食特性を次の H_2 - H_2S 硫化腐食試験で調査した。試験片は、ボイラ管（材質火 STBA21S、外径 27 mm、内径 22 mm）を長さ 20 mm に切断加工し、その表面に溶射膜厚 300 μm を施工後 1/2 に切断したものと、無溶射施工のものを比較材として供試した。試験には、Fig. 4 に示した試験装置を使用した。試験温度（500 $^{\circ}\text{C}$ ）までの昇温中は Ar ガスを通気し、試験温度に到達後炉内温度が安定するまで 1 時間保持した後、Ar ガス雰囲気から H_2 -1vol% H_2S ガスの試験ガスに切り替えて 5 時間保持、その後 Ar ガスに切り替え、炉冷にて 200 $^{\circ}\text{C}$ まで降温するサイクルを 5 回繰返し、合計 25 時間の暴露試験を行った。

3. 試験結果と考察

3.1 皮膜断面組織と気孔率

3.1.1 皮膜組織

3.1.1.1 光学顕微鏡観察

Fig. 5 に溶射距離の異なる溶射皮膜の断面組織の観察結果を示した。(a), (b), (c) は各溶射方法の標準溶射

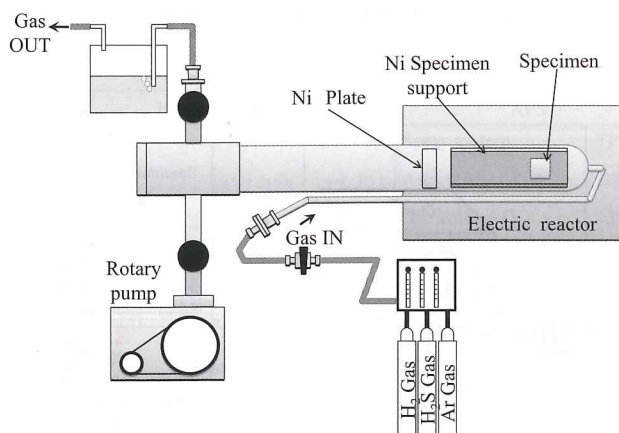


Fig.4 Schematic diagram of equipment for high temperature sulfidation test.

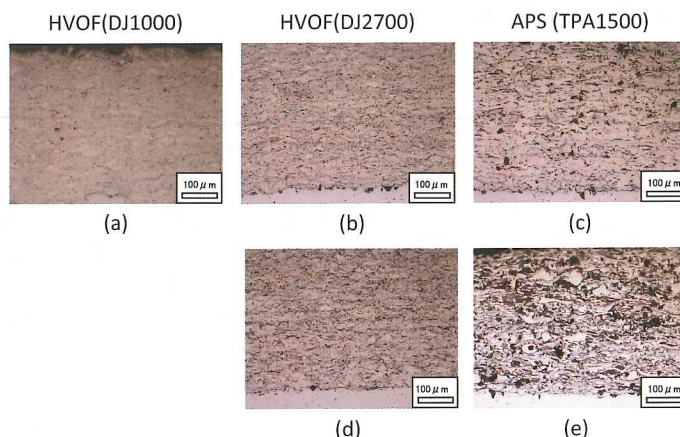


Fig.5 Cross-sectional microstructure of sprayed coating of Cr_3C_2 -NiCr.

(a) HVOF coating by DJ1000; Spray distance: 250 mm (b) HVOF coating by DJ2700; Spray distance: 250 mm (c) APS coating by TPA1500; Spray distance: 150 mm (d) HVOF coating by DJ2700; Spray distance: 350 mm and (e) APS coating by TPA1500; Spray distance: 250 mm.

距離で溶射した皮膜組織で、(d), (e) は標準溶射距離より 100 mm 遠方から溶射した皮膜組織である。標準溶射距離で溶射した皮膜の組織は、いずれも皮膜中に割れ等は存在せず基材と密着しており、皮膜/基材界面に気孔や皮膜浮き上がり等の異常は認められなかった。また、皮膜割れについても観察されず組織観察上成膜に問題はないものと判断できる。

標準溶射距離で作製した HVOF (DJ1000, DJ2700) 皮膜は、やや不明確であるが、僅かに黒色介在物または空孔が存在し、皮膜中に未溶融溶射粒子状の塊状粒子が認められるが、皮膜自体は緻密であった。また、HVOF (DJ2700) 皮膜は HVOF (DJ1000) 皮膜で見られた塊状粒子はより細粒化し緻密な組織を示したが、微細な黒色介在物が全体に分布していた。

一方、APS 溶射皮膜は溶射粒子が偏平したラメラ状の組織となり、やや大きな黒色介在物または空孔が皮膜全体に分布していた。

なお、溶射距離を遠方とした (d), (e) では HVOF (DJ2700), APS とも介在物や空孔が増加、粗大化する傾向にあったが、特に APS は顕著であった。

3.1.1.2 EPMA 分析結果

Fig. 6 に HVOF (DJ2700) 皮膜と APS (TPA1500) 皮膜の EPMA による Ni, Cr, C, O の分布を調査した結果を示した。

HVOF (DJ2700) 皮膜では島状の NiCr を埋めるように C が分布しており、バルクの NiCr にほぼ均一に C (炭化物) が分散している状況がうかがえた。また、層全体に O が分布しているが、所々、塊状に濃度が高くなっており空孔の存在を示唆していた。

一方、APS 皮膜はラメラ状組織の NiCr の分布と C の分布は大まかに分離できるが、その境界は不明確で、相互に拡散している状況がうかがえた。また、O は NiCr の分布と完全に一致しないものの、皮膜全体に鮮明に分布しており HVOF (DJ2700) 皮膜に比較し、皮膜中に酸化物が多く存在することが確認できた。また、その酸化物近傍で特に O 濃度が高い位置が存在しており、これら

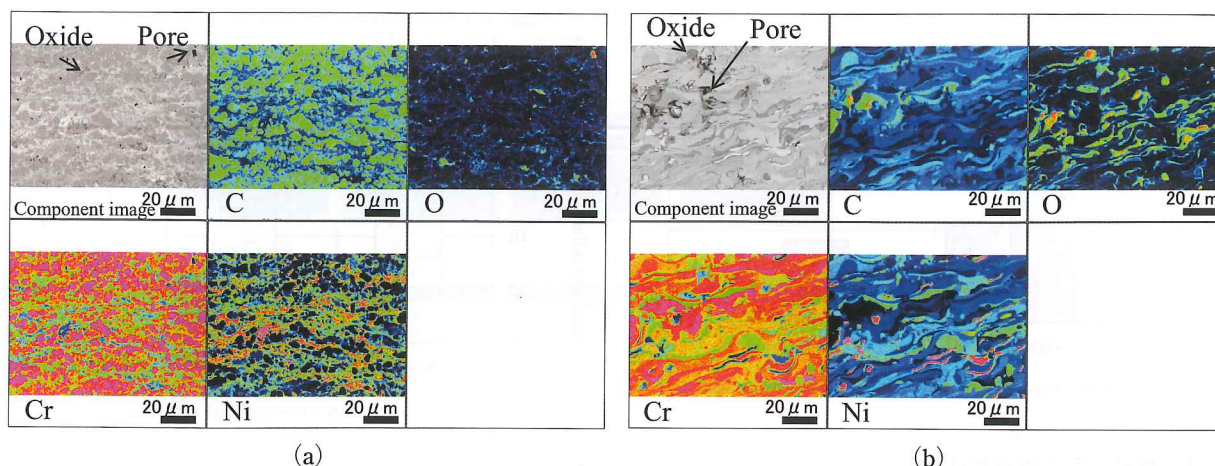


Fig.6 EPMA elemental mapping. (a) HVOF coating by DJ2700 and (b) APS coating by TPA1500.

はSEM写真の結果と併せて、酸化物近傍に存在する空孔と確認された。

これら溶射皮膜組織の相違はHVOFとAPS溶射の違い¹⁵⁾に起因するものと考えられる。すなわちHVOFは火炎温度3000℃前後、20～50μm程度の溶射粒子を飛行速度300～600m・s⁻¹前後で溶射するのに対し、APSは火炎温度が10000℃近くに達し、40～150μm程度の溶射粒子を飛行速度150～300m・s⁻¹前後で溶射するため、APS溶射は溶射時の熱影響が大きく、溶射粒子の酸化やCr₃C₂とNiCrの相互拡散が進行したものと考えられる。

Cr₃C₂-NiCr溶射皮膜の高温耐摩耗性は、融点(1915℃)が高く硬度が大きいCr₃C₂の存在に期待しており、組織調査の結果からも相互拡散等によるCr₃C₂消耗(変化)の少ないHVOF溶射が優れていることが確認された。

3.1.2 気孔率

Fig. 5の溶射皮膜の光学顕微鏡写真から画像解析ソフトにより気孔率を解析し、結果をFig. 7に示した。標準溶射距離のHVOF(DJ1000)皮膜およびHVOF(DJ2700)皮膜では気孔率は1%程度で、溶射距離を長くしたHVOF(DJ2700)皮膜でも気孔率はやや大きくなる程度で大きな差は見られなかった。一方、APS(TPA1500)皮膜は、HVOF(DJ1000, DJ2700)皮膜に比べ標準溶射距離で2%を超え、気孔率が2倍以上、標準溶射距離+100mmの場合では4%を超え気孔率が4倍程度であっ

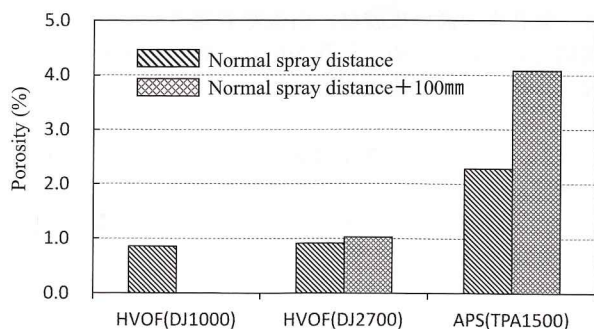


Fig.7 Porosity of thermal sprayed coatings.

た。

これら気孔率の違いは、前述のようにHVOFでは低温で比較的粒径が小さな溶射粒子を高速で溶射面に衝突させるため皮膜が緻密化したのに対し、APSは高温でやや大きな溶射粒子を十分に溶融させて溶射面に衝突させるため、空孔の巻き込みや酸化物が多くなり、結果として気孔率が大きくなったと考えられる。

3.2 皮膜の高温硬さ

高温硬さ測定結果をFig. 8に示す。硬さの平均値を棒グラフで示し、測定データの最大値および最小値を棒グラフ上に示した。いずれの溶射皮膜も温度上昇とともに硬さが低下する傾向を示した。測定データのバラツキは、APS(TPA1500)皮膜と比較してHVOFの方が大きい傾向を示した。これは、HVOF(DJ1000, DJ2700)皮膜中の未溶融のCr₃C₂粒の分布状態に起因している。すなわち、硬さ測定に用いる圧子の挿入位置にCr₃C₂粒の濃度が高ければ高い硬度になるが、NiCrの金属成分や気孔の濃度が高い領域では低い硬度を示す。

実機の使用温度域である300℃以上で要求される硬さはバラツキを考慮してもHVOF(DJ2700)皮膜の方がHVOF(DJ1000)皮膜より高いと判断できる。

一方、APS(TPA1500)皮膜ではHVOF(DJ1000, DJ2700)皮膜に比較してもともと硬度が低いのに加え、Cr₃C₂およびNiCrともに溶融したラメラ組織を呈していることからバラツキが小さくなったものと考えられる。

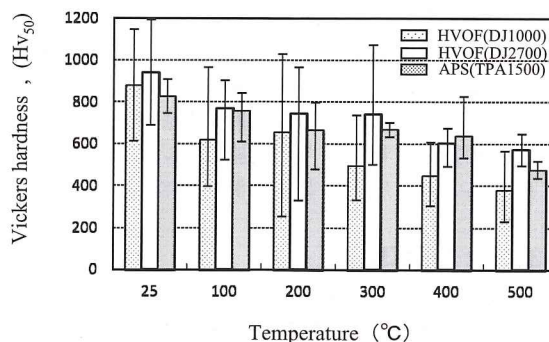


Fig.8 Relationship between hot Vickers hardness and temperature in thermal sprayed coatings.

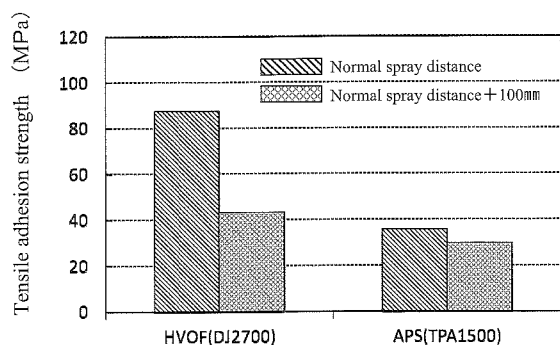


Fig.9 Influence of spray distance on tensile adhesion strength.

3.3 基材との皮膜密着強さ

3.3.1 引張密着強さ試験

引張密着強さの試験結果を Fig. 9 に示す。標準溶射距離の場合における HVOF (DJ2700) 皮膜と APS (TPA1500) 皮膜を比較すると、HVOF (DJ2700) 皮膜は 87.5 MPa であり、APS (TPA1500) 皮膜 (35.7 MPa) と比較して約 2.5 倍の引張密着力を示した。一方、標準溶射距離 + 100 mm とした場合では、HVOF (DJ2700) 皮膜は 43.3 MPa であり、APS (TPA1500) 皮膜の 29.8 MPa と約 1.5 倍の密着力の差であった。

また、標準溶射距離と標準溶射距離 + 100 mm との密着力の比較では、HVOF (DJ2700) 皮膜では半減し、APS (TPA1500) 皮膜では約 17% 減少したが、いずれの場合でも、皮膜の剥離は皮膜 / 基材界面で起きていた。

以上、皮膜の引張密着力は APS 皮膜に比較して HVOF (DJ2700) 皮膜が大きいことが確認されたが、HVOF (DJ2700) 皮膜の密着力が大きいのは、前述のように、未溶融に近い硬い小粒子が高速で基材に衝突し積層されるためと考えられる。

また、皮膜の密着性は、溶射距離を標準条件 (250 mm) より 100 mm 長くすると APS, HVOF (DJ2700) とともに大幅に低下することが判明した。この原因として溶射粒子の基材への衝突速度低下や溶射中の酸化等による介在物の増加などが考えられる。この溶射距離と皮膜密着力の関係は実機伝熱面へ手動で溶射する場合を想定すると大変重要であるが、標準溶射距離に対し現場で + (あるいは -) 100 mm の範囲で溶射距離を確保するのは困難なため、実用時工場施工皮膜に比較し現場施工皮膜の劣化が早いケースがしばしば発生する一因にもなっているのではないかと推定される。これらの結果を基に今後はさらに距離範囲 (標準溶射距離 ±) と溶射皮膜の関係を把握していくことが必要と考える。

なお、本報では溶射直後 (未使用品) の皮膜密着性について評価したが、実用時を想定すると経年的な劣化をどのように評価するか、また長時間加熱後の溶射皮膜の密着性の測定や、川原ら¹⁰⁾が実施しているような炉内での直接伝熱面溶射皮膜の密着力測定の検討も必要と思われる。

3.3.2 セン断試験

せん断試験結果を Fig. 10 に示す。前記の引張密着力と同様に HVOF 皮膜は APS 皮膜より密着力が高くなる傾向が得られた。HVOF 皮膜のせん断強さは、高出力の HVOF (DJ2700) 皮膜で 104 MPa、低出力の HVOF

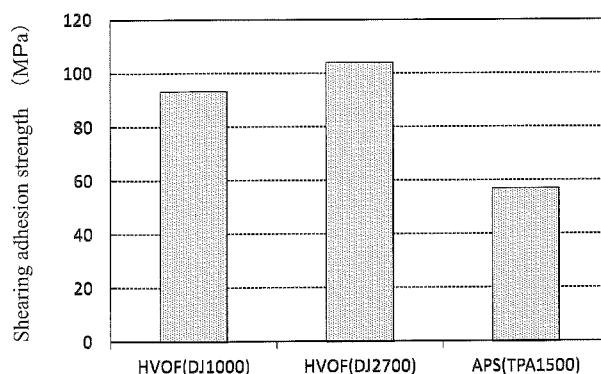


Fig.10 Shearing adhesion strength of coatings prepared by HVOF and APS spraying.

(DJ1000) 皮膜で 93 MPa、APS (TPA1500) 皮膜で 56.8 MPa であった。各試験片の皮膜の剥離は、皮膜 / 基材界面で起きていた。本試験方法は、引張試験のように接着剤に由来する試験結果のバラツキを排除するため実施したものであるが、皮膜剥離機構は本質的に異なると考えられる。また、溶射ハンドブックによる溶射皮膜の密着力評価¹⁷⁾では引張試験による密着力は、せん断試験による密着力の方がやや大きくなる傾向があり、今回の試験結果とよく一致している。

溶射皮膜の密着力を比較的簡便な引張試験で評価するか、あるいは試験片加工にやや難点のあるせん断試験で評価するかは難しい選択であるが、前述のように溶射条件 (溶射距離) と皮膜密着性の正確なデータを得るには試験結果にバラツキの少ないせん断試験が適当と判断した。

3.4 ヒートサイクル試験

Fig. 11 に HVOF (DJ2700) 皮膜に対するヒートサイクル試験後の試験片外観および溶射層の断面組織を観察した結果を示す。観察位置は、試験片表面にエタノールを噴霧し、目視によりクラック (き裂) が認められた位置で切断した周方向の断面とした。溶射皮膜の剥離や脱落は認められなかったが、膜厚が 500 μ m を超えるとクラックが発生しやすい傾向にあった。また、クラックは基材まで貫通しており、燃焼ガスや石炭灰中の腐食性成分がクラック内に侵入すると基材との界面で腐食が進行し、溶射皮膜の剥離を促進する可能性を示唆していた。

一方、APS (TPA1500) 皮膜は、すべての試験片でクラックは認められなかった。このことから、ヒートサイクルによる皮膜割れに対する感受性は気孔率と相関があり、気孔率の高い皮膜は、引張密着強さも小さく、粒子間結合力が弱いと、気孔が応力に対して緩衝作用を及ぼし、結果として皮膜組織に靱性を与えていると考えられる。

以上、ヒートサイクル試験では、実用上最も問題となる溶射皮膜とクラック発生との関係を把握でき、今後、高温耐食・耐摩耗溶射皮膜を選定する上での最重要試験であると考えられる。

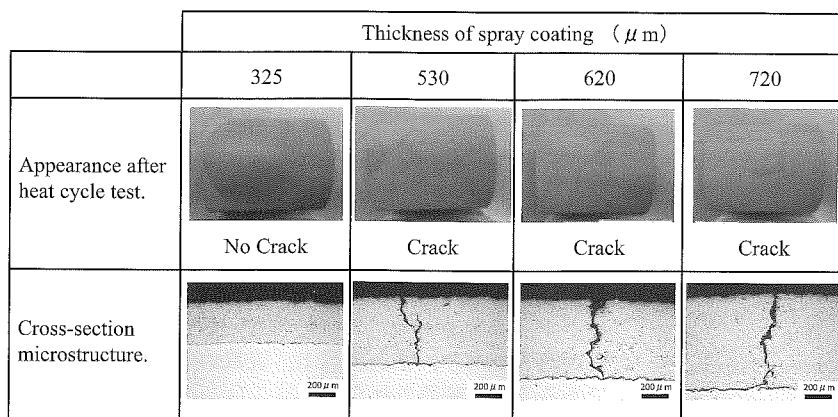


Fig.11 Receptivity to crack of thermal sprayed coatings after heat cycle test.

3.5 耐摩耗, 耐エロージョン特性評価

3.5.1 摺動摩耗

摺動試験結果を Fig. 12 に示す. いずれの皮膜においても試験回数の増加とともに直線的に減量する傾向を示した. HVOF (DJ1000, DJ2700) 皮膜は APS (TPA1500) 皮膜と比較すると 1/3 程度の摺動摩耗量を示した. これは, Fig. 7 の気孔率から分かるように, HVOF (DJ1000, DJ2700) 皮膜は 0.91% 以下と APS (TPA1500) 皮膜より 2 倍以上気孔率が小さく, 緻密な皮膜が形成し, 粒子間結合力が高い皮膜が形成されているためと考えられる. また, 高硬度の Cr_3C_2 粒子が未熔融で均一に分散しているために平面における耐摩耗性が向上していることも影響していると考えられる.

3.5.2 高温エロージョン

Fig. 13 に高温エロージョン試験後の単位面積あたりの減量結果を示す. 各試験片の減量ならびにプラスト面積は HVOF (DJ1000) 皮膜 = 3.1358 g (8.30 cm^2), HVOF (DJ2700) 皮膜 = 2.5958 g (8.36 cm^2), APS (TPA1500) 皮膜 = 4.5483 g (8.29 cm^2) であった. すなわち, APS (TPA1500) 皮膜は HVOF で作製された皮膜より摩耗する傾向がある. 試験後の各試験片の表面を目視により観察すると, HVOF (DJ2700) 皮膜のみ残存が確認できた.

また, 単位面積あたりの減量結果から試験片の減肉深さを次式により算出した.

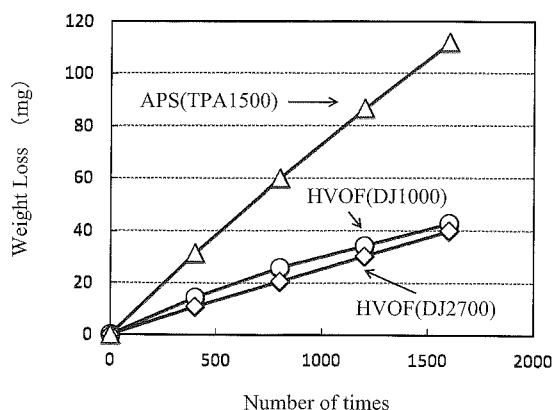


Fig.12 Weight loss after in abrasive wheel wear test for sprayed coatings prepared by HVOF and APS.

試験片の減肉深さ $t = W / \rho A$

ここで,

W : 試験片の減量

A : プラスト面積

ρ : CrC-NiCr 溶射皮膜の
比重 = 7.16

(Cr_3C_2 の比重¹⁸⁾ = 6.68, 80 Ni20Cr の比重 = 8.6 より算出) とする.

その結果, 試験後の減肉深さ (t) は, HVOF (DJ1000) = $528\text{ }\mu\text{m}$, HVOF (DJ2700) = $434\text{ }\mu\text{m}$, APS = $767\text{ }\mu\text{m}$ に相当する. 初期皮膜厚さから試験後の減肉深さを差し引くと HVOF (DJ1000) = $-43\text{ }\mu\text{m}$, HVOF (DJ2700) = $116\text{ }\mu\text{m}$ および APS = $-217\text{ }\mu\text{m}$ となり, 試験後

の目視による観察結果と一致し, 気孔率が小さい, 緻密な皮膜特性に相関があると認められる.

このことは, 常温での摩耗機構ではあるが, Bitter¹⁹⁾, Finnie²⁰⁾によれば, 軟質材 (延性材料) は低角度側の依存性を示し, 材料表面の一部が切削除去されることによる摩耗機構に対し, 硬質材 (脆性材料) は高角度側の依存性を示し, 衝突粒子による材料表面の変形が進行する摩耗機構であるとし, Hutchings²¹⁾, 岡崎ら²²⁾はそれを支持している.

本試験は, 試験片温度 450°C を目標に噴射距離を調節し, $400^\circ\text{C} \sim 480^\circ\text{C}$ の範囲で実機の伝熱管表面温度域で実施したもので, 高温硬さ特性で明らかのように, 溶射皮膜も温度上昇に伴い軟化し, かつ, 噴射蒸気の直接的影響 (噴射蒸気は温度 593K (320°C), 流速 $604\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ で極めて高速流) に加え, 噴射蒸気に巻き込まれて飛来する燃焼灰の大きさ, 重量, 衝突角度ならびに速度は一定でなく, 実機現象は極めて複雑であるが, 切削型摩耗機構ではないかと考える.

しかしながら, このような実機条件を再現するには大掛かりな装置が必要となる. 本試験は高温でのプラストエロージョン特性を把握するため新規に採用したもので, 試験温度の制御やプラストに用いる衝突粒子径, 衝突速度, 高温硬さとの関係など実機との対応でいくつかの検討すべき課題もあるが, 高温域で耐食・耐摩耗溶射皮膜のプラストエロージョン特性を把握する試験方法として有用と考える.

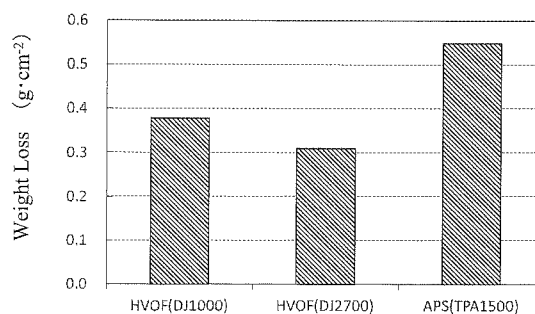


Fig. 13 Weight loss after high temperature erosion test for sprayed coatings prepared by HVOF and APS.

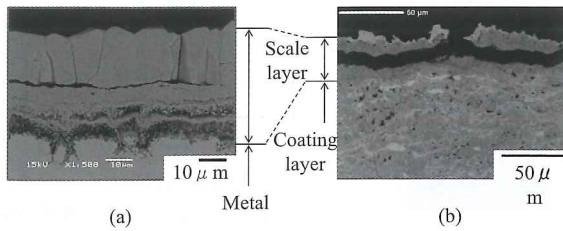


Fig. 14 Cross-sectional microstructures of sulfidized STBA21S (a) without and (b) with sprayed coating of $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$.

3.6 高温耐食性評価

($\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$ ガスによる高温硫化腐食試験)

Fig. 14 に試験後の断面組織観察結果を示す。STBA21S は $40 \sim 50 \mu\text{m}$ の顕著な腐食スケール（硫化物層）が生成している⁹⁾のに対し、HVOF 溶射皮膜は表層に $20 \mu\text{m}$ 程度の腐食変質層が生成している程度で溶射層内への S 分の侵入も見られなかった。このことは、気孔率が小さく、緻密な組織となっているため、皮膜中に腐食性ガスが侵入できなかったことを示唆している。その腐食変質層の腐食状況をエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) により元素分布を調査した結果を Fig. 15 に示したが、試験片表面に Ni リッチ層を形成しており、その直下に Cr リッチな硫化物が層状に形成していた。これらは、溶射皮膜と試験ガスの反応によって形成された腐食層である。以上のように現用の $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ は基材である STBA21S に比較して優れた耐高温硫化腐食性を有することが確認された。

本試験方法は石炭燃焼ボイラへ適用する耐食・耐摩耗溶射皮膜の耐食性評価に活用していく所存である。

4. 結 言

微粉炭燃焼ボイラにおける高温硫化腐食と摩耗により複合損傷対策として、より信頼性の高い溶射材料開発の

一環で、現用品の HVOF による $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 皮膜を主対象に皮膜の基礎特性（組織、気孔率、硬さ、密着性、耐摩耗性）試験やヒートサイクル試験、高温エロージョン試験、高温腐食試験等を実施した。各試験の結果をとりまとめると以下のとおりである。

(1) HVOF による $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 溶射皮膜は APS による $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 皮膜に比較して緻密で、硬度が高く優れた密着性を示したが、HVOF および APS ともに溶射距離が長くなると皮膜中の酸化物等や空孔が増加し、密着性も低下することが確認された。特に HVOF は密着性の低下が顕著であり、膜質管理上、実機溶射時の大きな課題であることが確認された。

(2) 実機条件を考慮したヒートサイクル試験の結果、現用品は膜厚 $500 \mu\text{m}$ 以上でクラック発生が確認された。溶射皮膜のクラック発生は実用上極めて重要な問題であり、ヒートサイクル試験の実施はこの種溶射皮膜の特性評価に不可欠と考える。

(3) HVOF 溶射機 (DJ1000) を使用して簡易的な高温ブラストエロージョン試験を実施した。本試験方法と実現象との相関性は今後検証する必要があるものの、試験条件の改善、改良を実施すれば、高温での耐食・耐摩耗溶射皮膜の相対的評価には有効と判断した。

(4) 溶射皮膜の高温耐食性評価として実機腐食現象（硫化腐食）を参考に、 $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$ による高温硫化腐食試験を実施した。基材である STBA21S は顕著な高温硫化腐食を発生したのに対し、現用品の $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 溶射皮膜は表層に僅かに腐食層が生成する程度で、その耐食性（耐硫化腐食性）差を十分に評価できた。

以上、高温耐食・耐摩耗皮膜の開発に係る基礎データを得る為、現用品の $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 溶射皮膜を主対象に各種試験を実施し、新溶射材料開発の指針と評価方法に対する検討項目を明らかにすることができた。

今後は今回得られた結果を基に、まず新規耐食・耐摩耗候補材料の実験室的評価を行い、その後実機での実証試験を経て実用化を図る予定であるが、溶射皮膜の経年劣化把握も重要な課題であり、その評価方法についても同時に検討する所存である。

参 考 文 献

- 1) S. Kyo, M. Nakamori, K. Kurokawa and T. Narita, *Zairyo-to-Kankyo*, **59**, 456 (2010).
- 2) S. Kyo, M. Nakamori and K. Kurokawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **60**, 138 (2011).
- 3) M. Sasaki, F. Kawakami, C. Konami and M. Ishida, Proceedings of 13th International Thermal Spray Conference (ITSC'92), ASM International, p.165 (1992).
- 4) H. Fukumoto, H. Shimizu, N. Yamashita and Y. Shimizu, Proceedings of 14th International Thermal Spray Conference (ITSC'95), ASM International, 21 (1995).
- 5) C. J. Li, K. Sonoya, G. C. Ji and Y. Y. Wang, Proceedings of 15th International Thermal Spray Conference (ITSC'98), ASM International, p.287 (1998).
- 6) D. J. Reardon, R. Mignogna and F. N. Longo, *Thin Solid Films*, **83**, 345 (1981).
- 7) D. L. Houck and R. F. Cheney, *Thin Solid Films*, **118**, 507 (1984).
- 8) P. Sahoo, *Powder Metallurgy*, **24**, 73 (1993).
- 9) Y. Fukuda, *Therm. Power*, **56**, 723 (2005).
- 10) T. Tomita, Y. Takatani, K. Tani and Y. Harada,

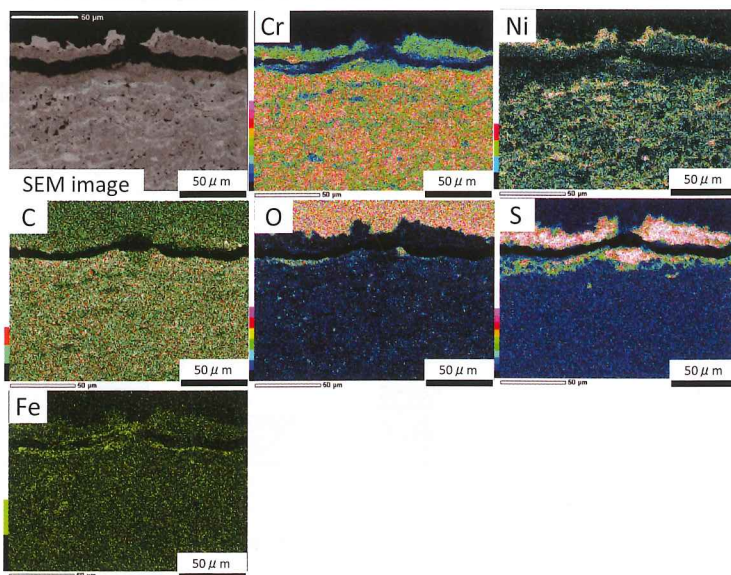


Fig. 15 EDS elemental mapping of scale formed on HVOF coating prepared by DJ2700 after high temperature sulfidation test in $\text{H}_2\text{-H}_2\text{S}$.

- Journal of High Temperature Society*, 26, 248 (2000).
- 11) 例えば, R. Uemichi, K. Yamamoto, I. Kajigaya, S. Nishimura, K. Tanaka and Y. Inui, *Therm. Power*, 55, 618 (2004).
 - 12) 例えば, T. Hayashida, T. Furue, M. Miyazaki, Y. Imaizumi, S. Tokura, N. Otsuka and N. Maruyama, *Proc. of JSCE Materials and Environments* 1996, p.419, JSCE (1996).
 - 13) T. Tomita, Y. Takatani, K. Tani and Y. Harada, *Journal of High Temperature Society*, 26, 248 (2000).
 - 14) K. Ueno, *J. Jpn. Therm. Spray Soc.*, 37, 183 (2000).
 - 15) M. Nakamori, T. Aisaka, F. Yoshikawa, S. Takahashi and M. Yoshida, *Zairyo-to-Kankyo*, 52, 650 (2003).
 - 16) Y. Kawahara, K. Sasaki and Y. Nakagawa, *Proc. 43th Japan. Conf. Materials and Environments*, p.195, JSCE, (1996).
 - 17) Japan society of thermal spraying, *Thermal spraying technology handbook*, p. 534 (1998).
 - 18) Japan Thermal Spraying Society, *Thermal spray technology an introduction*, p. 216 (2012).
 - 19) J. G. A. Bitter, *Wear*, 6, 5 (1963).
 - 20) I. Finnie, *Wear*, 3, 87 (1960).
 - 21) I. M. Hutchings, *Wear*, 70, 269 (1981).
 - 22) S. Okazaki, K. Hasegawa, M. Takamori and M. Kiyoshige, *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, 56 [527] 1668 (1990).

(Manuscript received October 1, 2013;
in final form December 10, 2013)

要 旨

火力発電用ボイラにおいては、長期安定運転が求められている。

近年、微粉炭燃焼ボイラにおいて、溝状腐食による伝熱管の減肉が顕在化している。溝状腐食は、バーナーゾーンやその近傍、熱負荷の高い部位に発生し、その発生原因は、 H_2 、 H_2S が混在する低 O_2 雰囲気下で火炉側管表面に生じる繰り返り熱応力（スラッグの付着脱落による局所的な管表面温度変化、デスラッグ作動中や運転中の管表面温度変化など）に起因する腐食生成物層のき裂発生等が原因であると考えられる。その対応策として、ボイラ伝熱管表面への溶射は有効である。本報では、 Cr_3C_2 -NiCr 溶射皮膜を高速フレイム溶射（HVOF）と大気プラズマ溶射（APS）によって作製した。溶射皮膜の特性は、密着力、高温硬さ、摺動摩耗試験、高温エロージョン試験および高温腐食試験などによって評価した。評価結果を基に、実験室で石炭燃焼ボイラに適用するための溶射皮膜における評価方法を提案した。

キーワード 高温腐食、石炭燃焼ボイラ、蒸発管、ウォールブロウ、溝状腐食、硫化腐食、エロージョン、溶射皮膜、大気プラズマ溶射、高速フレイム溶射



公益社団法人腐食防食学会
JAPAN SOCIETY OF CORROSION ENGINEERING

賞 状

技術賞

大阪富士工業株式会社

石橋 修殿

あなたは「高温耐食・耐摩耗溶射材料の開発」に対し優れた成果をあげられ工業技術の発展に著しく貢献されました
よって本会はその功績をたたえて技術賞
及び副賞を贈呈いたします

平成 28 年 5 月 26 日

公益社団法人 腐食防食学会

会 長 原 信義

