

Title	微粒子が分散した樹脂粉末を用いた溶射法の開発と防食コーティングへの応用に関する研究
Author(s)	勝木, 誠
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/61775">https://doi.org/10.18910/61775</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# 博士学位論文

微粒子が分散した樹脂粉末を用いた溶射法の開発と

防食コーティングへの応用に関する研究

Development of Thermal Spraying using Micro

Composite Fragments with Nanoparticles for Corrosion

Protective Applications

勝木 誠

2017年1月

大阪大学大学院工学研究科

環境・エネルギー工学専攻

## 目次

### 第1章 ごみ焼却発電に求められる表面処理技術

1.1 廃棄物排出量の現状とごみ焼却発電.....	1
1.2 ごみ焼却炉用ボイラの蒸気条件と伝熱管腐食.....	3
1.3 ごみ焼却炉用ボイラの腐食対策の現状.....	8
1.4 高効率発電に向けた表面処理技術.....	10
参考文献.....	13

### 第2章 微粒子を用いた溶射法

2.1 溶射法の特徴.....	15
2.2 微粒子溶射法の現状.....	18
2.3 新たな微粒子溶射法.....	22
2.4 本研究の目的および本論文の構成.....	23
参考文献.....	26

### 第3章 微粒子分散型樹脂粉末を用いたプラズマ溶射

3.1 緒言.....	28
3.2 実験方法.....	28
3.3 結果と考察.....	31
3.4 結論.....	35
参考文献.....	37

## 第4章 皮膜の緻密化に関わる条件

4.1 緒言.....	38
4.2 実験方法.....	40
4.3 結果と考察.....	41
4.4 結論.....	47
参考文献.....	48

## 第5章 微粒子分散型樹脂粉末を用いたガスフレイム溶射

5.1 緒言.....	49
5.2 実験方法.....	50
5.3 結果と考察.....	51
5.4 結論.....	53
参考文献.....	54

## 第6章 ごみ焼却発電用ボイラの防食コーティング

6.1 緒言.....	55
6.2 実験方法.....	57
6.3 結果と考察.....	60
6.4 結論.....	62
参考文献.....	63

第7章 総括.....	64
研究業績リスト .....	68
謝辞 .....	70

# 第 1 章 ごみ焼却発電に求められる表面処理技術

## 1.1 廃棄物排出量の現状とごみ焼却発電

廃棄物処理法では事業活動で生じる産業廃棄物として 20 種類指定するとともに、それ以外を一般廃棄物として区分しており、事業者と市町村がそれぞれの処理責任を負う。一般廃棄物には家庭・オフィス・店舗などから発生するごみに加えし尿も含まれる。2014 年度の国内におけるごみの排出量は 4432 万トンであり、国民一人あたりに換算すると 947 g 毎日排出される<sup>1)</sup>。総排出量の 20%程度は資源化や再生利用が可能であるが、なお残るごみを有効活用する手段としてごみ焼却発電が実施されている。廃棄物を焼却し無害化や無臭化などの衛生処理を実施するとともに、減容化により埋立地の延命化も図りつつ、燃焼で生じた熱エネルギーをボイラで回収して蒸気タービンにより発電機を回す。公衆衛生の確保とエネルギーの有効利用が両立される。ごみ焼却発電の効果に関する 2014 年度の統計によると、総発電能力は約 190 万 kW で総発電電力量は約 80 億 kWh に達し、一世帯あたりの年間電力消費量を 3254 kWh として計算すると約 245 万世帯分に相当する<sup>2)</sup>。国内で稼働するごみ焼却施設の 29%に相当する 338 施設で発電が実施されており、処理能力ベースで約 62.6%のごみが発電に供され発電効率は約 12.84%である<sup>1,3)</sup>。ごみ焼却発電により発電所の発電量の一部が代替され化石燃料の消費が抑制されるため、温室効果ガスの排出量が削減される。温室効果ガス排出量の削減効果はごみ焼却発電の 2014 年度の総発電電力量に排出係数として 0.000579 t-CO<sub>2</sub>/kWh を乗じて年間約 460 万トン CO<sub>2</sub>と算出される<sup>4)</sup>。

高度成長期からの廃棄物の急増やそれに伴う埋立地の逼迫等の問題を抱える大量生産・大量消費・大量廃棄型の社会から脱却し、循環型社会の形成を推進するために、2000 年に循環型社会形成推進基本法が制定された。廃棄物の発生自体を抑

制 (Reduce) することからはじまり、排出された場合には可能な限り再利用 (Reuse) するとともに、再利用できないものは資源として転用 (Recycle) して有効活用することを基本とし、それぞれの頭文字をとって 3R と呼ばれる。3R の実施とともに物質として利用できないものからは熱エネルギーを回収し、残されたものを適正に処分することにより、天然資源の消費を抑制し環境への負荷をできる限り低減した社会が目標である<sup>5,6)</sup>。ごみ焼却発電は熱エネルギー回収であるサーマルリサイクルを担う。Table 1-1 に示すようにごみ総排出量は 2000 年度から減少傾向にあるが、焼却発電の施設数をはじめ総発電能力や効率はいずれも増加傾向にある<sup>1,7)</sup>。このように 3R およびサーマルリサイクルは産業活動として実施され定着しているが、効率が 40%を超える火力発電に対してごみ焼却発電は低い水準にある<sup>8)</sup>。

Table 1-1 Electric generation efficiencies in refuse incineration power plants<sup>1,7)</sup>.

Year	Total waste generation (ten thousand tons/year)	Number of refuse incineration power plant	Total power generation capacity (MW)	Power generation efficiency in average (%)
2000	5,483	233	1,192	9.94
2001	5,468	236	1,246	10.43
2002	5,420	263	1,365	10.06
2003	5,427	271	1,441	10.23
2004	5,338	281	1,491	10.50
2005	5,272	286	1,512	10.70
2006	5,202	293	1,590	10.93
2007	5,082	298	1,604	11.14
2008	4,811	300	1,615	11.19
2009	4,625	304	1,673	11.29
2010	4,536	306	1,700	11.61
2011	4,543	314	1,740	11.73
2012	4,523	318	1,754	11.92
2013	4,487	328	1,770	12.03
2014	4,432	338	1,907	12.84

国内では廃棄物の発生抑制と有効活用を進めているが、世界における廃棄物の発生量は2010年の約104.7億トンから2050年には2倍以上の約223.1億トンまで増大すると推計されている<sup>9)</sup>。特にアジアにおける経済成長と人口増加が廃棄物の発生量を増大させると予想されている。これらアジアの新興国での現在の廃棄物処理方法は埋立て処理の中で最も低コストかつ環境対策が不十分なオープンランピングが主流であり、有害物質による水質や土壌の汚染、温室効果の高いメタンガスの発生など地球環境への悪影響が大きい<sup>10,11)</sup>。人口が集中する都市部においては将来さらに廃棄物の排出量が増大するため、廃棄物を衛生的に処理しつつエネルギー不足にも貢献するソリューションの一つとしてごみ焼却発電の需要が高まるとみられ、既に日本のプラントメーカー各社が日本政府の支援も受けるなどしてアジア市場への参入を図っている<sup>11,12)</sup>。ごみ焼却発電を技術的に向上させ高い発電効率を達成できれば、国外における実施数も増えると考えられる。

## 1.2 ごみ焼却炉用ボイラの蒸気条件と伝熱管腐食

ごみ焼却施設において熱エネルギーを電力に変換する方式としては汽力発電が用いられる。Fig. 1-1にごみ焼却発電施設の構成例を示す<sup>13)</sup>。収集されたごみは一旦ピットに貯留され、クレーンによって焼却炉に投入される。焼却炉はFig. 1-2に示すストーカという形式が多く用いられており、ごみは火格子上で数時間かけて完全燃焼される。炉壁を構成する蒸発管と下流に設置された過熱器や節炭器によって焼却排ガスの熱が回収され、加熱された蒸気がタービンを回転させて発電する。伝熱管を設置した煙道部分がボイラであり、ここで蒸気を高温高压化するとタービンでの熱効率が高まり発電効率の向上につながる。発電効率は発電量をごみと外部燃料の熱量和で除して算出される。外部燃料は安定燃焼の維持など必要最小限の使用に留める。熱回収後の排ガスは濾過式集塵器での除塵を経て、洗煙塔や脱硝触媒で



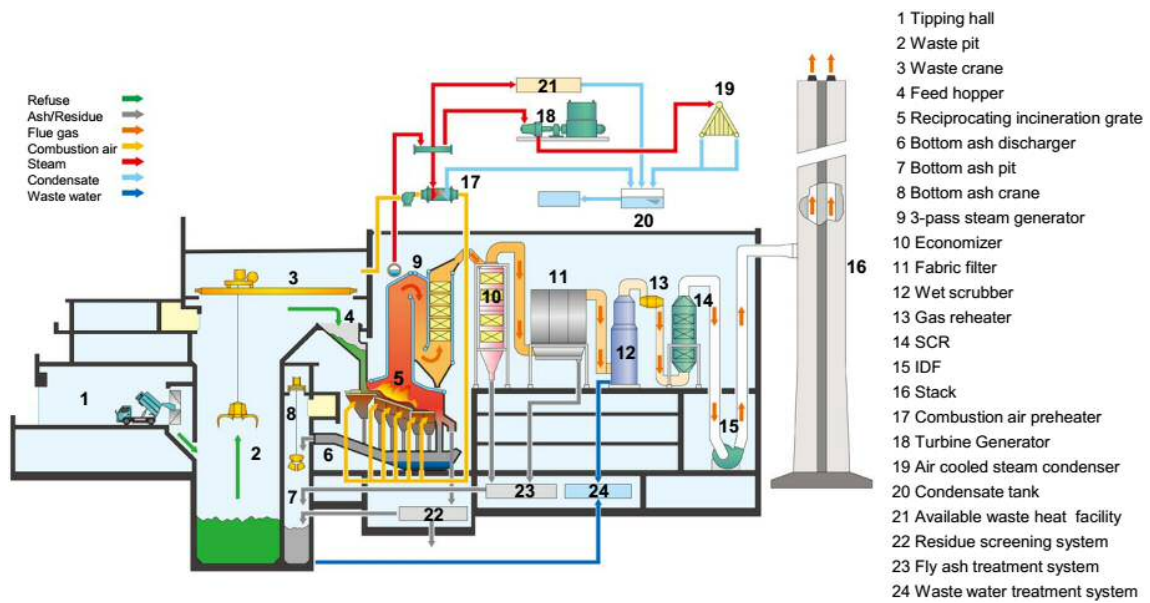


Fig. 1-1 A schematic illustration of the typical refuse incineration plant<sup>13</sup>).

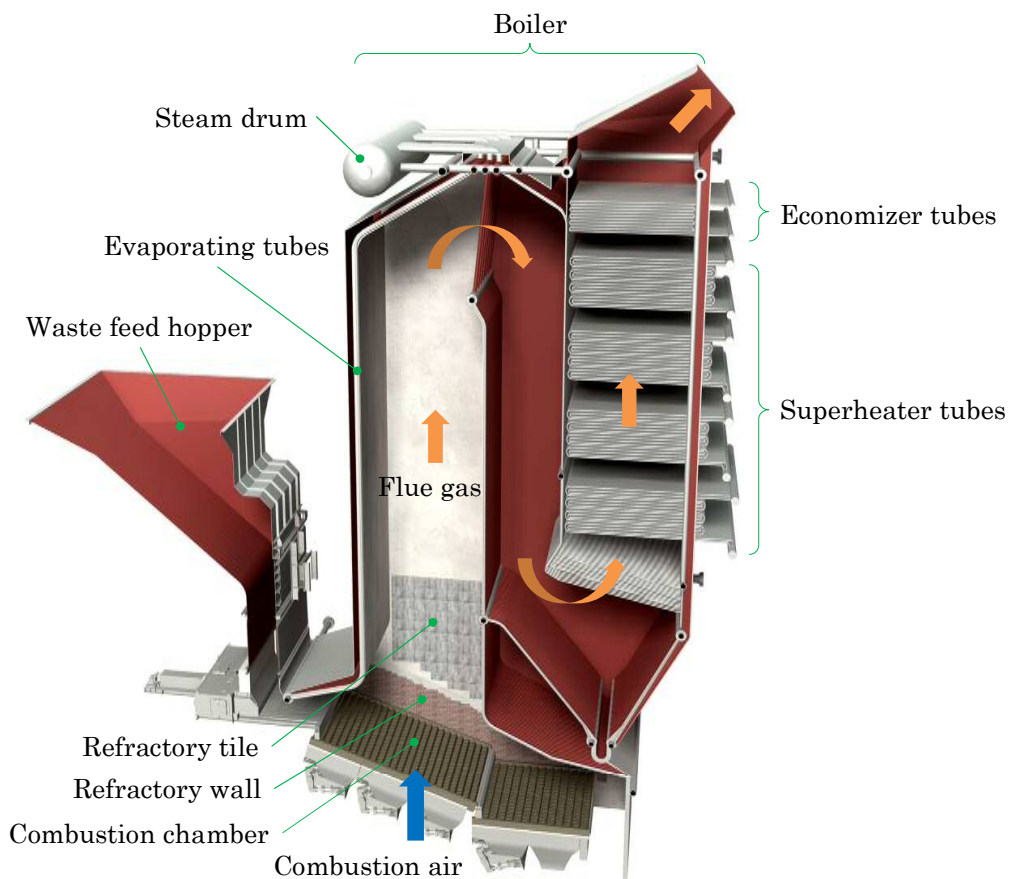


Fig. 1-2 The schematically illustrated stoker type refuse incinerator.

の大気汚染物質の処理を施されて煙突から大気に放出される。

ごみ焼却発電の高効率化に関しては、高効率ごみ発電施設整備マニュアルやエネルギー回収型廃棄物処理施設整備マニュアルにおいて、技術的に取り組むべき課題が具体的に紹介されている<sup>14,15)</sup>。特に改善が難しいのがボイラの高圧化である。Fig. 1-3 に国内外でのごみ焼却発電ならびに他の発電事業用ボイラにおける蒸気温度を示す<sup>16)</sup>。国内におけるごみ焼却発電の歴史は1965年に竣工した大阪市環境事業局西淀工場(旧工場)から始まった。建設に向けて1960年にVonRoll(現Hitachi Zosen Inova AG)・丸紅・日立造船の合弁による日本デ・ロール有限会社が設立され、日立造船がVonRollからデ・ロール式焼却炉に関する技術を導入した<sup>17)</sup>。施設の蒸気条件は当初2.26 MPa×350°Cに達したが、後に1.57~1.77 MPa×203~209°Cへ低下した。この理由は伝熱管の減肉を引き起こす腐食にある。ボイラ伝熱管の表面温度と腐食速度の関係をFig. 1-4に示す<sup>18)</sup>。表面温度が320°Cを超えると高温領域に入り急激に腐食速度が増大するため、伝熱管の交換や補修による経済的損失が膨らむ。また当時ごみはエネルギー源としての位置付けが低く、発電よりも安定的なごみ処理が優先され、1990年頃まで蒸気温度は西淀工場を下回る300°Cレベルで推移した。その後ごみ焼却発電は1994年の新エネルギー導入大綱においてリサイクル型新エネルギーに位置づけられ、1997年採択の京都議定書における温室効果ガス排出量の削減に寄与するものとして出力増加要求が高まった。この1990年代に蒸気温度500°Cを目指したNEDOのプロジェクトや蒸気温度400~450°Cを目標とした東京都のプロジェクトなどにより過熱器管用の耐食鋼の開発が進展し、4 MPa×400°Cまで向上させることに成功した<sup>19,20)</sup>。欧州では1965年頃に蒸気温度が500°C級のボイラが採用されたが、腐食による伝熱管の取替えが多く400°Cでの使用に落ち着いた経緯がある。米国では欧州での腐食トラブルを意識して1970年頃は蒸気温度が300°C未満であったが、ごみ焼却発電の電力を電力会社

の電力と同価格で販売可能な PURPA 法が 1978 年に制定されたため、1980 年代から 400°C を超えた運転がなされている。東南アジアでは 1980 年代の後半から欧州や日本の技術による施設が建設され、蒸気温度は 400°C 程度である<sup>21)</sup>。

国内における現在のごみ焼却炉用ボイラの蒸気条件は 4 MPa×400°C レベルが主流で発電効率は 20%程度である。最近では蒸気温度を 420～450°C に向上させる施設も現れてきたが、他の発電事業用のボイラ温度と比較すると低い水準である。ごみ焼却発電用ボイラは自然循環式が主に採用されているが、他の発電事業に同タイプを用いた場合には圧力 17 MPa、蒸気温度 540°C にまで達しており発電効率は 35%以上に達する<sup>8,22)</sup>。

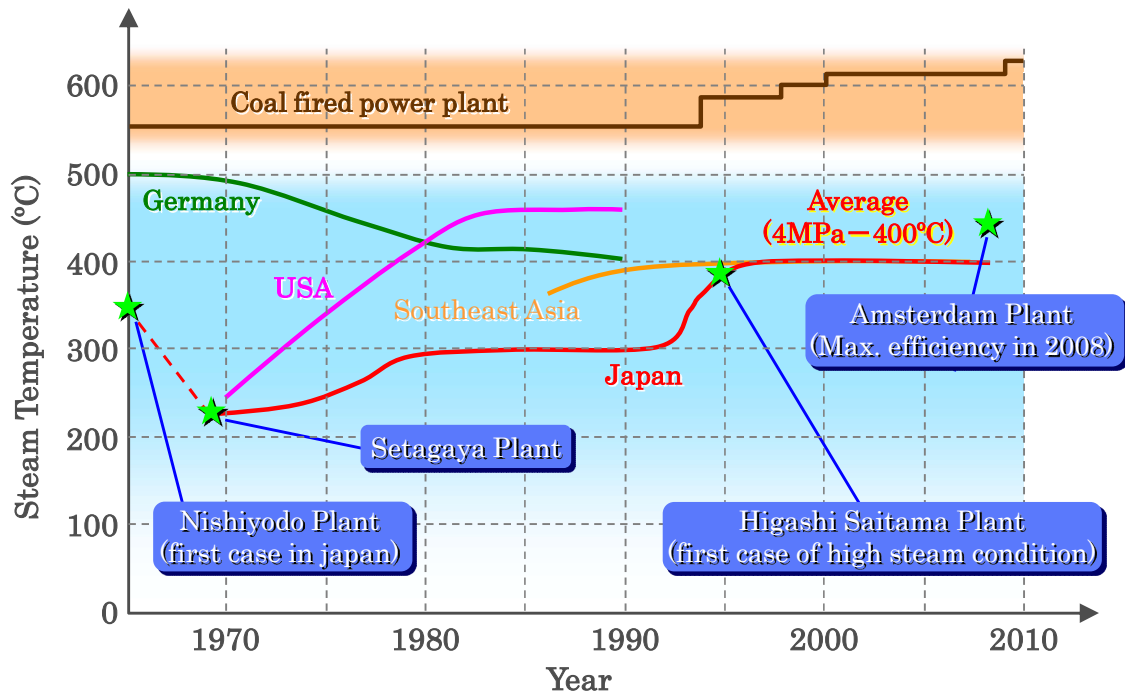


Fig. 1-3 Steam temperature transitions in boiler tubes used for the refuse incineration power plant<sup>16</sup>).

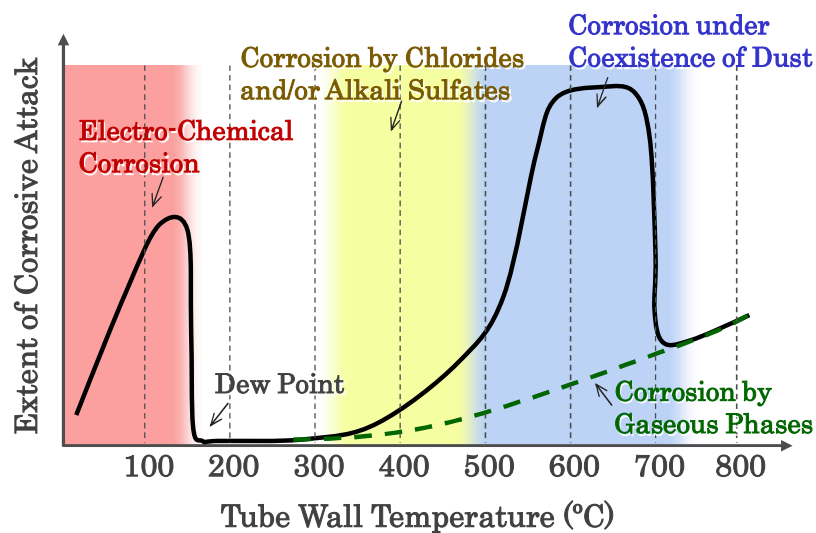


Fig. 1-4 Temperature dependents of corrosive damages at carbon steel heat exchanger tubes in the refuse incineration plant<sup>18</sup>).

### 1.3 ごみ焼却炉用ボイラの腐食対策の現状

ごみ焼却炉用ボイラにおいて激しい腐食が生じる原因について考えるため、Table 1-2のごとくごみと石炭の成分比較を示した<sup>23)</sup>。ごみは石炭に比べて可燃分中に塩素分を含むとともに、灰中にアルカリ成分をより多く含む。そのため Table 1-3のごとく炉内ガス中にはSO<sub>x</sub>のみならず高濃度のHClが含まれる<sup>23)</sup>。焼却炉内における高温腐食のメカニズムを Fig. 1-5のごとく模式的にまとめた。ダスト・蒸気・ガス態が低い温度の伝熱管表面に凝縮して付着灰層を形成すると、HCl やSO<sub>2</sub>と反応して塩化物や硫酸塩を含む共晶系化合物を生成し、熔融塩となって金属の基材と反応するため激しい腐食が生じる。腐食現象はガス温度や組成の時間的変動にも左右され複雑である<sup>24)</sup>。

ボイラ蒸気の高温化に伴い過熱器管の高温腐食が深刻化する。耐食性を有する金属材料の選択や開発をはじめ被覆処理での耐食性の向上が検討され<sup>20,24,25)</sup>、蒸気条件 10 MPa×500°Cでの発電も実施された<sup>19)</sup>が、伝熱管の交換や補修による費用の増加や電力買取り価格の低さを考慮すると、蒸気温度 450°Cまでが事業として成立する限界と考えられている<sup>26)</sup>。

Table 1-2 Elemental compositions of wastes and coals<sup>23)</sup>.

		Waste	Coal
Proximate analysis (%)	Moisture	46.1	11.1
	Combustible	47.4	77.2
	Ash	6.5	11.7
Composition of combustible (%)	C	53.4	75.2
	H	7.3	6.3
	O	36.8	16.6
	Cl	0.61	0.08
	S	0.06	0.47
	N	1.8	1.3
Content of ash (%)	Na	1.4	0.5
	K	3.5	0.8

Table 1-3 Gaseous compositions of the wastes and coals<sup>23)</sup>.

Components	Composition (%) <sup>*</sup>			
	Waste		Coal	
H <sub>2</sub> O	26		10.9	
O <sub>2</sub>	2.1		2.5	
CO <sub>2</sub>	12		14.2	
N <sub>2</sub>	59.9		72.3	
HCl	0.03	(300)	0.005	(50)
NO <sub>x</sub>	0.01	(100)	0.02	(200)
SO <sub>x</sub>	0.005	(50)	0.1	(1000)

<sup>\*</sup>The number in parenthesis denotes ppm.

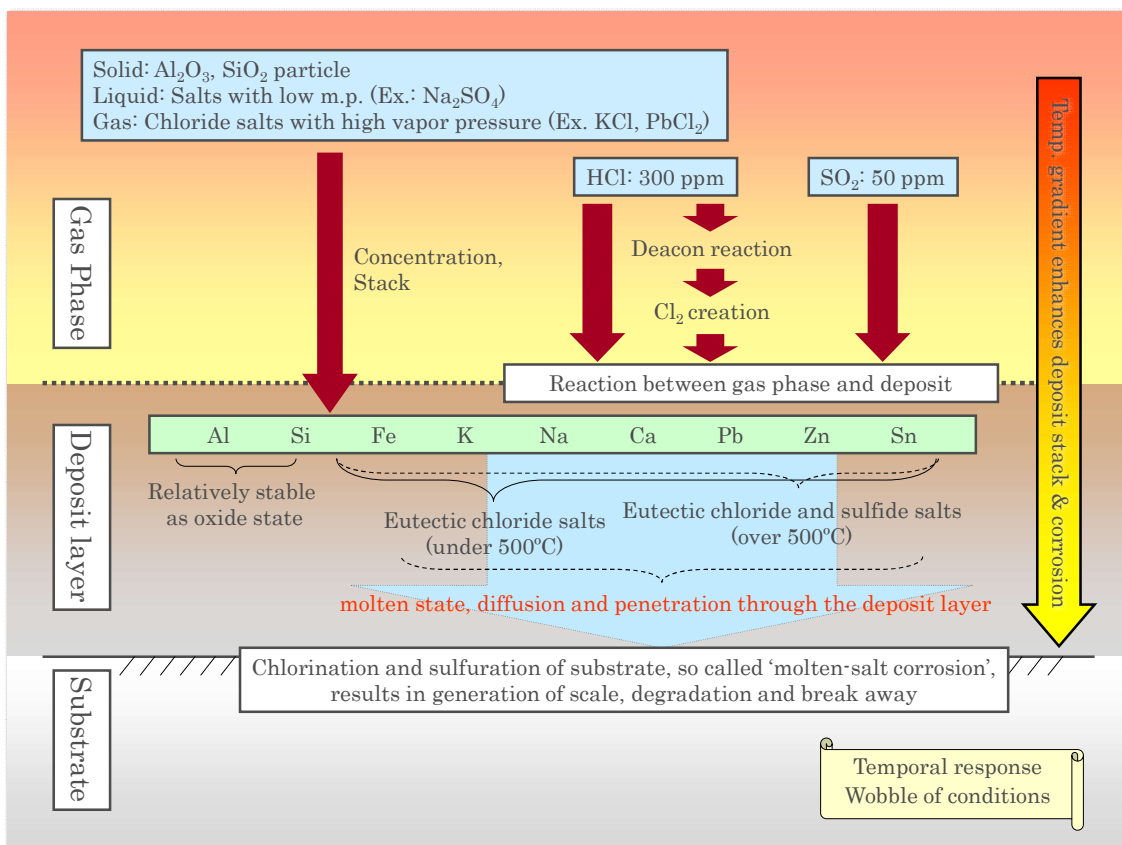


Fig. 1-5 The schematic illustrated high temperature corrosion mechanism in the refuse incinerator<sup>24)</sup>.

#### 1.4 高効率発電に向けた表面処理技術

ごみ焼却発電の発電効率を向上させるためには過熱器管の高温腐食を克服する必要があり、達成する方策としては耐食性に優れる材料でのコーティング処理が考えられる。

ごみ焼却炉の燃焼室からボイラ煙道の入口にかけては 1000°C 近い高温の焼却排ガスが流れ、炉壁には耐火と防食を目的としてセラミック耐火物が施工されている<sup>27)</sup>。耐火物の形状はレンガやタイルあるいは現地で成形される不定形耐火物である。レンガであれば目地の劣化に起因する脱落が懸念されるとともに、タイルや不定形耐火物であればその支持金物の腐食による剥離が憂慮されるものの、酸化物や炭化物などを主成分とするセラミック材料であるため数年以上の耐用を示す。しかしながら、強度を保証するには数十 mm 以上の厚みが必要であり、伝熱管へのコーティング施工を想定すると熱回収を阻害する可能性が高い<sup>28)</sup>。さらに数 mm の骨材粒子とサブミクロンの微粒子からなる耐火物の組織は不均質で空隙を有するため<sup>29)</sup>、ガスや灰の成分がいずれは伝熱管にまで浸透すると予想される。緻密なセラミック材料を薄くコーティング施工する新しい技術が必要である。

薄いセラミック表面処理としては熱遮蔽コーティング (Thermal Barrier Coating : TBC) が工業的に実用化されている。航空機用ジェットエンジンや発電用タービンでは、熱効率を向上させるべく供給するガスの高温化が進められ 1600°C を超えつつある。タービン翼に用いられる Ni 基超合金は耐用温度が 1300°C 程度であるため、動作中の冷却とともに TBC により高温ガスからの熱遮蔽が図られる<sup>30)</sup>。

Fig. 1-6 に示すように TBC は厚みが数百  $\mu\text{m}$  程度の薄膜であり、最表面に位置するトップコートと基材の間に位置するボンドコートで構成される。トップコートとしては熱遮蔽効果を得るために熱伝導率の低いイットリア安定化ジルコニア (Yttria-Stabilized Zirconia : YSZ) が多くの空隙を含む組織として成膜される。

YSZ は酸化物としては比較的大きな熱膨張係数を有するため、高温下での基材の熱膨張にも追従して剥離しにくい。ボンドコートとしては基材に更なる耐酸化性を付与するとともに、トップコートの熱応力破壊をより一層緩和するため M クラリ合金 (MCrAlY, M = Co, Ni) が成膜される。TBC はプラズマ溶射法を用いて成膜されるのが主流であるが、YSZ 層の成膜に電子ビーム蒸着法も用いられてきている<sup>30,31)</sup>。ごみ焼却発電においてボイラ伝熱鋼管に使用される STBA24 に TBC を施工し、使用環境を模擬した腐食試験の結果を Fig. 1-7 に示す。試験時間 100 h を経て腐食性のガスや灰がトップコートである YSZ の空隙から浸透し、ボンドコートである CoNiCrAlY や基材の STBA24 に到達した痕跡が観察できる。実炉で使用を継続すれば腐食が進行して損傷は拡大すると予想される。このように伝熱管の表面には常に燃焼灰が付着堆積し断熱層として影響するため、運転中は定期的に蒸気式のストブロワなどで吹き飛ばしクリーニングする必要がある。このような使用環境を想定すると YSZ の低い熱伝導はデメリットとしては懸念されない。伝熱管の防食技術としてめざすべき方向は TBC における YSZ トップコートの緻密化である。



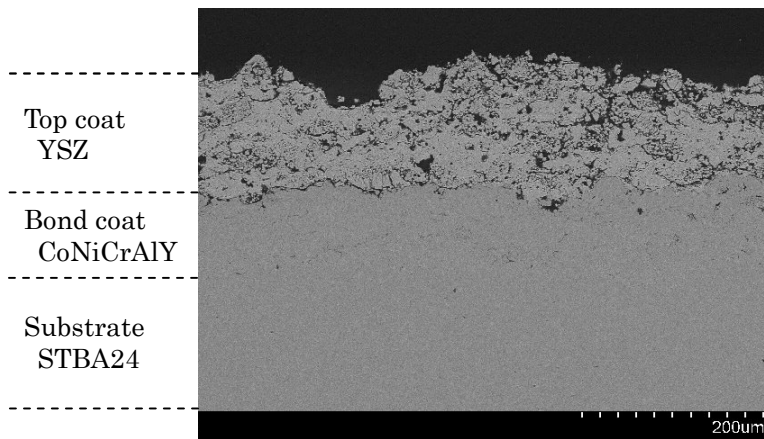


Fig. 1-6 A cross sectional microstructure of thermal barrier coated (TBC) layer of yttria stabilized zirconia (YSZ) processed by plasma spraying.

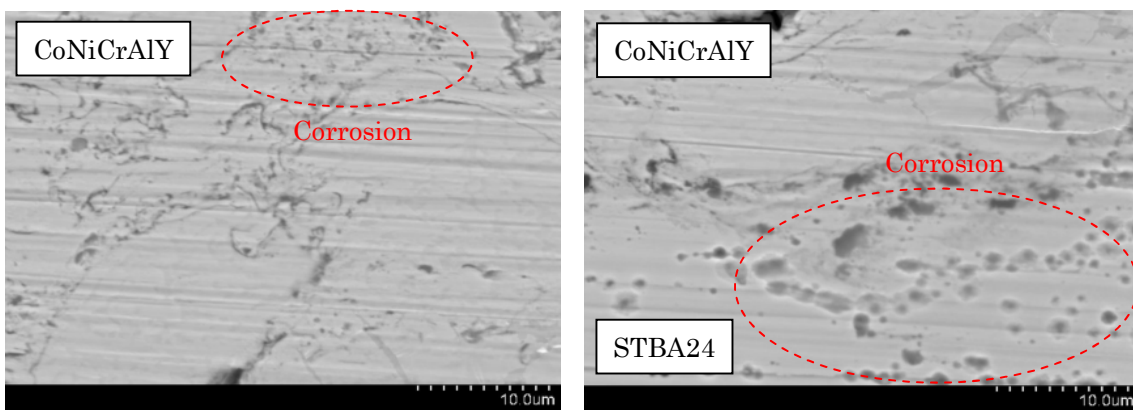


Fig. 1-7 Corroded microstructures at CoNiCrAlY bond coated layers in the TBC formed on STBA24 substrates.

## 参考文献

- 1) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部廃棄物対策課: 日本の廃棄物処理 平成 26 年度版, (2016).
- 2) 電気事業連合会: 原子力・エネルギー図面集 2015, (2015) 1-2-13.
- 3) 環境省: 平成 28 年版 環境白書・循環型社会白書・生物多様性白書, (2016).
- 4) 環境省: 電気事業者別排出係数平成 26 年度実績, (2015).
- 5) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部循環型社会推進室: 循環型社会への新たな挑戦, (2008).
- 6) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部企画課循環型社会推進室: 日本の廃棄物処理の歴史と現状, (2014).
- 7) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部廃棄物対策課: 日本の廃棄物処理平成 21 年度版, (2011).
- 8) 資源エネルギー庁: 火力発電における論点, (2015).
- 9) 田中勝: 世界の廃棄物発生量の推計と将来予測 2011 改訂版, (2011).
- 10) 田中勝: 世界、アジア、そして日本の固形廃棄物管理, (2001).
- 11) 化学工業日報 (平成 29 年 1 月 1 日) プラント市場に活気, (2017).
- 12) 石田直美: JW INFORMATION インドの廃棄物処理の動向とビジネスチャンス, (2012).
- 13) 一般財団法人日本エネルギー経済研究所: 平成 26 年度国際エネルギー使用合理化等対策事業 産業分野の国際的な省エネルギー普及事業, (2015).
- 14) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部廃棄物対策課: 高効率ごみ発電施設整備マニュアル, (2010).
- 15) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部廃棄物対策課: エネルギー回収型廃棄物処理施設整備マニュアル, (2015).

- 16) 村川忠夫: Hitz 技報, 70[1] (2009) 29-34.
- 17) 高岡洋一, 平原栄治, 山下憲司: 未来への礎 大阪市環境事業局西淀工場.
- 18) 志垣政信: 絵とき廃棄物の焼却技術 (改訂 3 版), オーム社, (2000).
- 19) NEDO: 高効率廃棄物発電技術開発「従来型ストーカ炉発電等高効率化技術開発」事業原簿, (2001).
- 20) 庄篤史, 磯本辰郎: 山陽特殊製鋼技報, 7[1] (2000) 20-28.
- 21) 折田寛彦: 廃棄物学会誌, 6[3] (1995) 229-241.
- 22) 寺本憲宗: ボイラー技術の系統化調査, 国立科学博物館, 技術の系統化調査報告 第 7 集, (2007).
- 23) 一般財団法人機械システム振興協会: 機械システム調査開発 27-D-1, (2016).
- 24) 例えば吉葉正行: まてりあ, 38[3] (1999) 203-211.
- 25) 吉葉正行: 廃棄物学会誌, 13[1] (2002) 38-46.
- 26) 特別企画: 「環境-エネルギーフォーラム」信州 WS より, 環境施設, 142 (2015) 13-21.
- 27) 川原雄三: 耐火物, 61[7] (2009) 320-334.
- 28) 日本プライブリコ株式会社: 新版不定形耐火物, (1994).
- 29) 星山泰宏: セラミックス, 42[8] (2007) 563-567.
- 30) 佐藤彰洋, 松永康夫, 吉澤廣喜, 高橋耕雲, 森信儀: 石川島播磨技報, 47[1] (2007).
- 31) 吉田豊信, 香川豊, 松原秀彰: ナノコーティング セラミックス・コーティング技術の新しい展開, 技報堂出版, (2010).

## 第2章 微粒子を用いた溶射法

### 2.1 溶射法の特徴

様々な製品や部材の耐食性・耐熱性・耐摩耗性などを向上させる表面処理技術として、溶射法は幅広い工業分野で活用されている。高温高速のガス流にコーティング素材を導入し熔融状態で運動エネルギーを付与して高速飛翔させ、基材に衝突させつつ堆積することで皮膜を形成するプロセスである。溶射材料は金属・セラミック・ポリマー・サーメット素材など多岐にわたり、粉末・線材・棒材などの形態で工業的に扱われる。成膜される基材にも制限が少なく皮膜との組合せには自由度が高い。しかしながら、溶射の成膜プロセスに起因して得られる皮膜は緻密性や均質性に優れるとは言い難い<sup>1-3)</sup>。

溶射における成膜プロセスを模式的に描き Fig. 2-1 に示す。予め清浄化と粗面化がなされた基材表面に高温で飛翔する数十  $\mu\text{m}$  程度の溶射粒子が衝突し、扁平化しつつ急冷凝固することで機械的に嚙付き投錨効果により密着する。扁平化した粒子はスプラットと呼ばれ、溶射粒子が次々に衝突して積層し皮膜化する。凝固に要する時間は  $10^{-6}$  s 程度であり、新たに飛来する粒子は固体の堆積層に衝突する。粒子間の結合は固相上で液相が凝固した際に生ずる界面原子間力に支配され、全面的な化合状態は期待しにくくスプラットの凹凸による嚙み合いが皮膜化に寄与すると考えられている。このような溶射皮膜は気孔や亀裂などの微細な欠陥を必然的に含む。気孔の発生要因としてはスプラット同士の不十分な重なりが挙げられる。セラミック素材は塑性変形が起こらず高融点で液相の粘性が大きいため、下地層の凹凸に完全には追従できず空隙が残りやすい。熔融粒子に含まれ冷却時に放出された気体成分をはじめ、下層皮膜表面に吸着していた水分や雰囲気との巻き込みと閉じ込めによっても気孔は生じる。未熔融の粉末や周囲との不整合部が気孔として残る場合

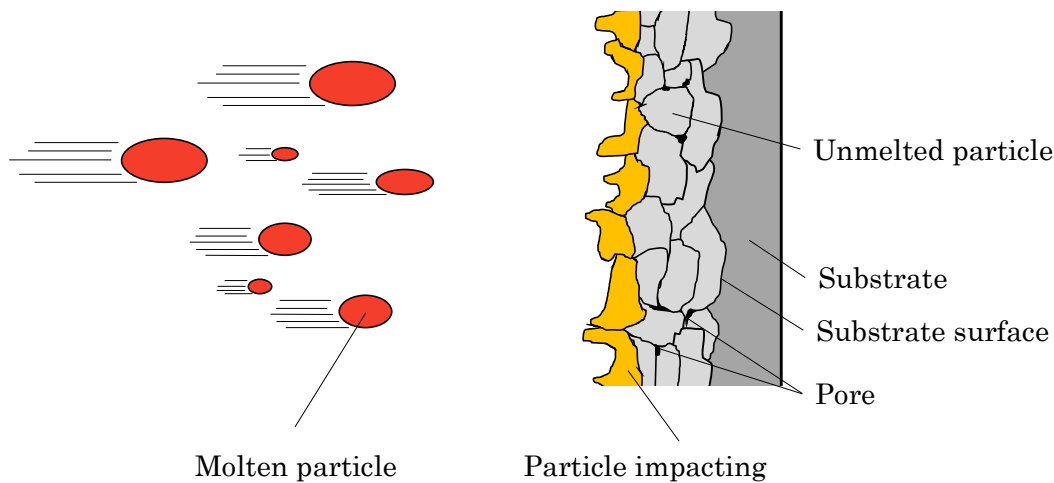


Fig. 2-1 The schematically illustrated coated layer formations in the conventional thermal spraying processes.

も見られる。亀裂の発生要因としてはスプラットの凝固収縮が挙げられる。厚み方向よりも面方向での収縮が大きいいため引張応力が生じ微細な縦割れが多数発生する。微小な欠陥を含むセラミック皮膜の物性は焼結バルク材とは異なる場合が多い<sup>1-3)</sup>。これらはガスタービン高温部材の TBC においてはデメリットとはならず、溶射皮膜の気孔は熱遮蔽効果を高め亀裂は熱応力負荷の緩和に寄与する。

溶射法の代替策となり得るコーティングとして真空蒸着法が挙げられる。材料を気化させて分子を基材に堆積させるため高品質の膜が得られるが、成膜速度は  $0.001 \mu\text{m/s}$  程度にとどまる。また、密閉容器内のプロセスであるため大型部材の施工には向かない。これに対して数十  $\mu\text{m}$  の粒子を溶融し堆積される溶射法では成膜速度が  $10 \mu\text{m/s}$  以上に達し、大気中でコーティングできる施工対象物の寸法に制限が少ない<sup>1)</sup>。

材料を加熱するエネルギー源によって溶射法を分類し Table 2-1 に示す。燃焼や爆発などの熱エネルギーをはじめとして、火花放電やプラズマなどの電気エネルギーやレーザーなどの光エネルギーが利用される。高速フレイム溶射法 (High Velocity

Oxygen Fuel : HVOF) では緻密な金属皮膜が得られるし、プラズマ溶射法 (Plasma spray) では融点の高いセラミック皮膜が得られる。粒子を溶融させずに運動エネルギーを付加し高速で基材に衝突させるコールドスプレー法やエアロゾルデポジション法の研究開発も進められている<sup>4,5)</sup>。

Table 2-1 Energy sources and materials used in the thermal sprayings.

Energy source	Spraying method	Material
Combustion energy	Gas flame spray	wire, rod, powder
	High velocity oxygen fuel	powder
	Explosion spray	powder
Electrical energy	Plasma spray	powder
	Arc spray	wire
	Wire explosion spray	wire
Light energy	Laser spray	wire
Kinetic energy	Cold spray	powder
	Aerosol deposition	powder

## 2.2 微粒子溶射法の現状

ごみ焼却発電用のボイラ伝熱管に対する防食コーティングを想定すると、溶射皮膜に含まれる微細欠陥は腐食性のガスや灰を遮断する上では欠点と見なされる。従来の溶射法では粉体素材の粒子径は 10~100  $\mu\text{m}$  程度であり、粗大なスプラットが堆積することで微細欠陥が生じていた。平均粒子径 26.4  $\mu\text{m}$  の YSZ 粒子（昭和電工：K-90）を用いてプラズマ溶射で成膜形成した断面組織を Fig. 2-2 に示す。セラミック皮膜中に微細な気孔や亀裂が多数確認できる。

皮膜中の欠陥抑制や微細組織化による各種機能の向上を目的として、ナノ微粒子を用いた溶射法が注目を集めている。細かい粉体を用いて気孔や亀裂の発生を低減する方策は従来から検討されてきたが、装置への導入における安定性や素材そのものの安全性に課題が見られた。プラズマ溶射装置の構成について Fig. 2-3 に示す。材料供給装置から溶射ガンの先端までを内径数 mm のチューブで連結しており、粉末をプロペラで攪拌し不活性のキャリアガス流に乗せて搬送する<sup>6,7)</sup>。しかしながら粒子径 10  $\mu\text{m}$  未満の微粒子は比表面積が大きく搬送チューブ内壁との摩擦により付着して狭窄するし、質量が小さいためインジェクターで噴射しても慣性力が弱くプラズマフレームへ十分に導入できない<sup>8-14)</sup>。さらに微細な粒子を用いる場合には、作業者の呼吸器や循環器などに対する健康影響が懸念され、いわゆるナノリスクへの対応検討が必要である<sup>15,16)</sup>。

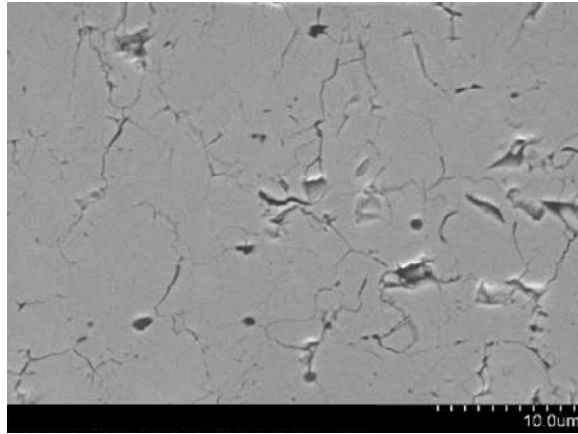


Fig. 2-2 The cross sectional microstructure of the YSZ coated layer formed by using the plasma spraying.

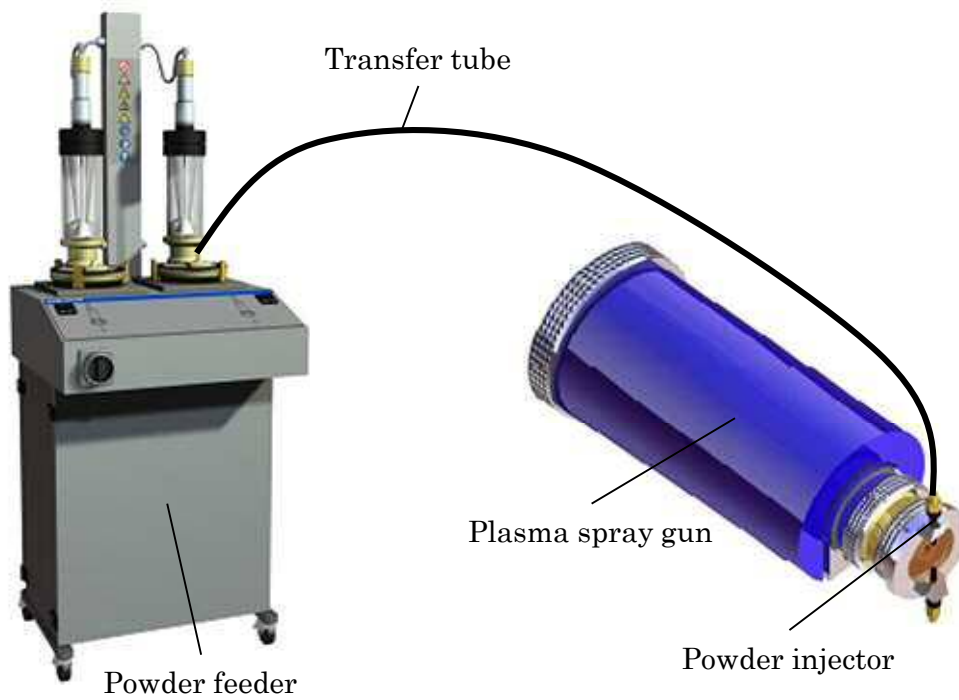


Fig. 2-3 Appearance graphics of a powder feeder and plasma torch connected by a transfer tube in the conventional thermal spraying system<sup>6,7</sup>.



ナノ微粒子をプラズマフレームへ安定して導入し安全な施工を実現するべく、いくつかの新たな溶射システムが考案された。従来のプラズマ溶射と微粒子プロセスを比較して Fig. 2-4 に示した。Fig. 2-4 (a) がマイクロ粒子をガス搬送する従来のプラズマ溶射装置である。Fig. 2-4 (b) はナノ微粒子を凝集させてマイクロ粉末を造粒し、溶射ガンへの安定した供給を実現する手法である。形成される皮膜にはナノ微粒子が十分に焼結したち密な組織と造粒粉が砕けて堆積した多孔質な箇所が混在する<sup>9)</sup>。溶射条件の制御により組織全体の緻密化が可能との報告もあるが、実際に造粒粉末（共立マテリアル：KZ-8YF）をプラズマ溶射で成膜したところ、Fig. 2-5 のごとく緻密な組織と多孔質な箇所が混在し皮膜の均質化は困難であった。Fig. 2-4 (c) はナノ微粒子を水やアルコールなどの溶媒に分散して懸濁液を調合し、プラズマフレームに噴射導入して皮膜形成するサスペンション溶射である。緻密なセラミック皮膜が得られる手法として産業的にも利用されているが、プラズマフレームへの懸濁液の噴射導入には高額な特殊装置が必要であることに加えて、微粒子濃度の含有率の低さに起因する成膜速度の低下が課題として指摘されている。懸濁液における微粒子分散量を高めれば成膜速度は向上するが、液体粘度が増大し噴射導入に支障をきたす場合が多い。分散剤を添加するなど微粒子濃度の向上策も検討されたが、懸濁液を安定して噴射導入できる濃度は体積割合で 15%程度にとどまった<sup>8,10,14,17)</sup>。Fig. 2-4 (d) は液体樹脂にナノ微粒子を体積割合で 40%以上分散して高粘度素材を調合し、高圧ガスで噴霧してプラズマフレームへ導入するペースト溶射法である。緻密なセラミック皮膜を高い成膜速度で形成できるが、噴霧供給するための高額な特殊装置が必要である<sup>18)</sup>。

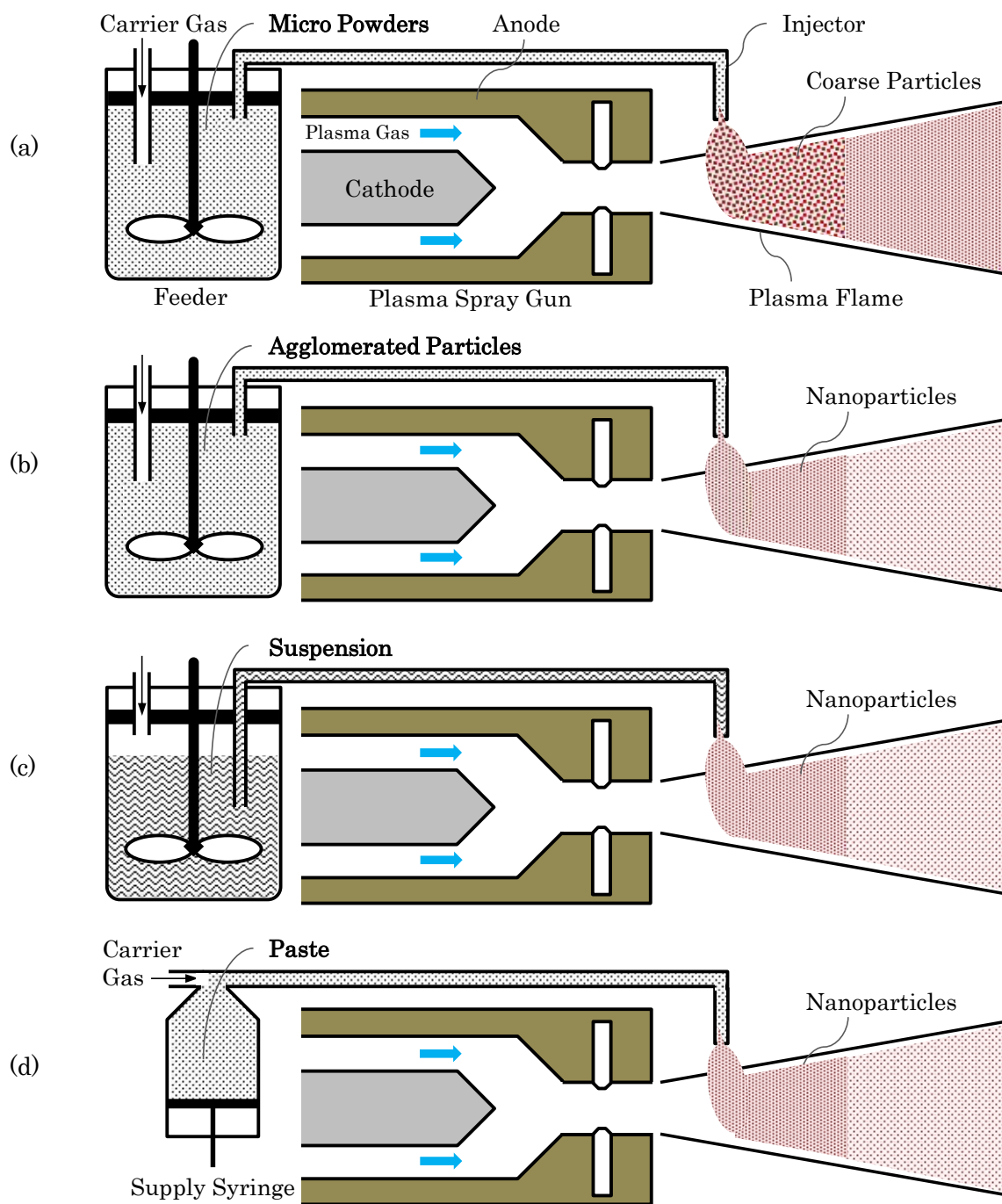


Fig. 2-4 The schematic illustrations of thermal spraying methods. Micro powders (a) and agglomerated particles (b) are used in the conventional plasma spraying. Nanoparticles can be introduced into the plasma as suspension (c) and paste materials (d) by using special equipment.

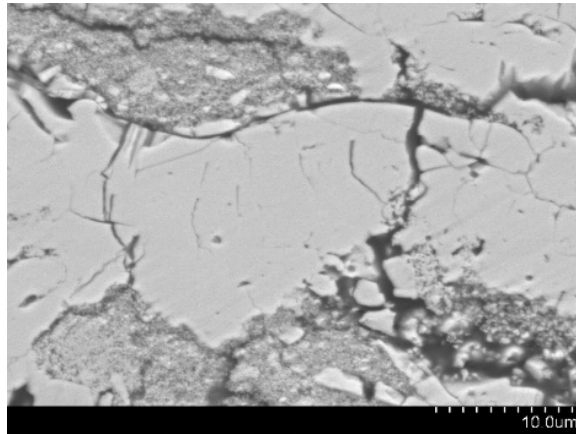


Fig. 2-5 The cross sectional microstructure of YSZ layer formed through the plasma spraying of agglomerated nanoparticles.

### 2.3 新たな微粒子溶射法

広く普及している従来の粉体供給機や溶射ガンに特別な改造を施すことなく、ナノ微粒子が高濃度に分散した素材を利用して溶射施工できれば、緻密なセラミック皮膜の大面积かつ高速成膜が実現する。本研究ではナノ微粒子を樹脂固体に高濃度分散し、粉碎により得られるマイクロ粉体を溶射素材として利用しようと考えた。提案する微粒子溶射プロセスを Fig. 2-6 に示す。ナノ微粒子が高濃度に分散したマイクロ粉末は従来装置による搬送が可能である。プラズマフレームへ安定導入すれば樹脂成分は直ちに焼失し、ナノ微粒子だけが施工対象物に堆積し成膜が達成される。従来のマイクロ粉体と同様の素材利用が可能のため、ナノリスクを防止し安心・安全な産業技術として活用できると期待した。

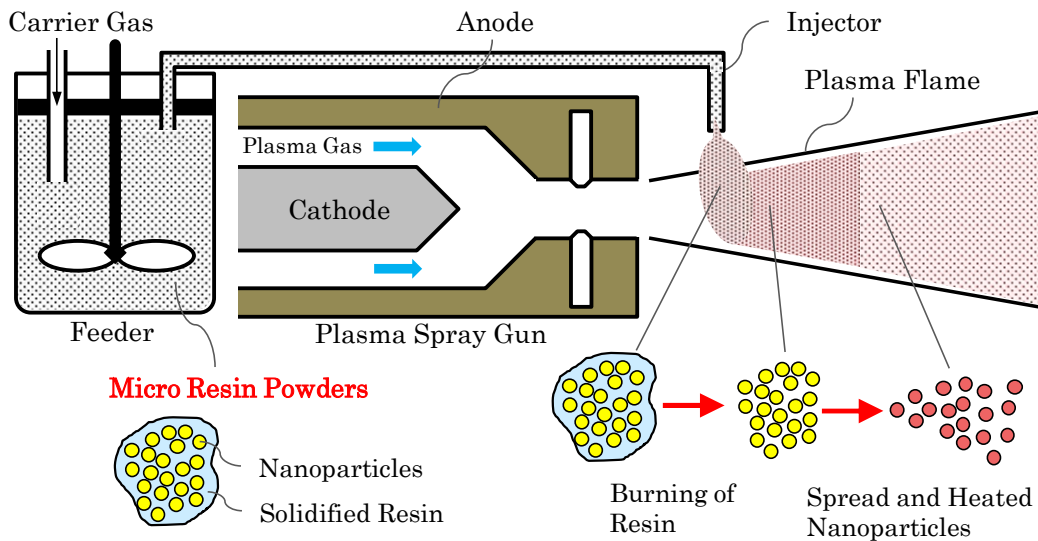


Fig. 2-6 The plasma spraying mechanism using micro resin powders with nanoparticles dispersions.

## 2.4 本研究の目的および本論文の構成

国内では従来の大量生産・大量消費・大量廃棄型の社会から脱却し、天然資源の消費抑制や産業活動による環境負荷の低減が推進されている。廃棄物の排出抑制と有効活用も焦点であり、ごみ焼却発電は循環型社会の有効システムとして位置づけられている。ところが、雑多な成分のごみを焼却するが故に炉内が激しい腐食環境となり、ボイラ伝熱管の耐久性を確保できないため蒸気条件を高められず、発電効率は数十年もの間低い水準にとどまっていた。この状況を打開してごみ焼却からエネルギーを最大限に回収するには、ボイラ伝熱管への新たな耐食コーティング技術の創出が不可欠であると発想した。そこで、セラミック素材の優れた耐食性に注目しつつ生産技術として定着した溶射法の特徴を活かし、課題となる皮膜欠陥の生成を抑制するべく原材料の粒子径をナノオーダーへと極小化しようと考えた。しかしながら、従来の微粒子溶射法は成膜速度の低さや汎用性に課題を有していた。

本研究では、微粒子分散型の樹脂粉末を用いる新しい溶射法の技術的な確立と、

皮膜の緻密化と均質化を達成する条件の最適化を経て、防食コーティング部材の実用的な応用評価を目的とする。本論文は7章で構成されており、各章の内容は次の通りである。

第1章では、廃棄物の有効活用に資するごみ焼却発電の特徴と、発電効率を左右する焼却発電用ボイラの蒸気条件ならびに伝熱管の腐食問題を示し、ボイラ用の伝熱管表面に高品質の防食コーティング処理が必要であることを述べる。

第2章では、表面処理技術の一つである溶射法の特徴について述べ、ナノ微粒子を用いた現状のプロセスを紹介するとともに、新たな方法としてナノ微粒子を分散したマイクロ樹脂粉末の利用を提案する。ここでは本研究の目的と意義についても明らかにする。

第3章では、新たな防食コーティング法を確立するため、セラミック微粒子が分散したマイクロ樹脂粉末を作製する粉碎工程を実施し、汎用的なプラズマ溶射装置を用いた施工を試みる。得られる皮膜の組織・硬さ・樹脂由来の炭素残留を評価する。

第4章では、粉碎粉を用いたプラズマ溶射法において緻密で均質な皮膜を得る方策を探る。粉碎粉における微粒子の分散割合や平均粒子径の制御をはじめ溶射ガンと基盤の距離を調整し、セラミック皮膜組織の制御因子を明らかにする。

第5章では、粉碎粉を用いた防食コーティングの将来的な汎用性を検証するべく、ガスフレイム溶射にて成膜を試みる。プラズマ溶射で蓄積された緻密かつ均質な皮

膜を得る条件を参照し、さらなるコーティング処理の高度化を図る。

第6章では、高品質化されたセラミック皮膜の耐食性を評価する。ごみ焼却発電における防食コーティングの実用を想定し、使用環境を模擬する腐食試験装置について述べる。従来の溶射法で得られた皮膜と性能を比較し、粉碎粉を用いた手法の優位性を考察する。

第7章では、本論文の各章で得られた知見をまとめ全体を総括する。粉碎粉を用いる溶射プロセスの確立ならびに防食コーティングへの実践的な応用について、一連の実験結果と考察を交えながら目標の達成度合いについて結論を述べる。

## 参考文献

- 1) 溶射技術入門（改訂版），（一社）日本溶射学会, (2012).
- 2) 溶射工学便覧, 日本溶射協会, (2010).
- 3) 日本溶射協会: 溶射技術ハンドブック, 新技術開発センター, (1998).
- 4) 榊和彦: journal of Japan Thermal Spraying Society, 47[3] (2010) 113-119.
- 5) 明渡純: Journal of the Vacuum Society of Japan, 54[2] (2011) 118-127.
- 6) F4 Spray Gun (F4-MB / F4-HBS / F4-HB) Product Manual, Sulzer Metco, (2002).
- 7) TWIN-120-A/H Powder Feeder Product Manual, Sulzer Metco, (2002).
- 8) A.Killinger, M.Kuhn, R.Gadow: Surface & Coatings Technology, 201 (2006) 1922-1929.
- 9) R.S.Lima, B.R.Marple: Journal of Thermal Spray Technology, 16[1] (2007) 40-63.
- 10) L.Pawlowski: Surface & Coatings Technology, 203 (2009) 2807-2829.
- 11) R.S.Lima, A.Kucuk, and C.C.Berndt: Surface and Coatings Technology, 135 (2001) 166-172.
- 12) Y.Wang, S.Jiang, M.Wang, S.Wang, T.D.Xiao, P.R.Strutt: Wear, 237 (2000) 176-185.
- 13) R.S.Lima, A.Kucuk, C.C.Berndt: Materials Science and Engineering, A313 (2001) 75-82.
- 14) 鈴木雅人: 溶接学会誌, 83[2] (2014) 108-111.
- 15) 細川益男監修: ナノパーティクルテクノロジーハンドブック, 日刊工業新聞社, (2006).
- 16) <http://www.aist-riss.jp/projects/nanorisknetpanel/index.html> (2007).

- 17) D. Waldbillig, O. Kesler: Surface & Coatings Technology, 203 (2009) 2098-2101.
- 18) S. Kiriwara, Y. Itakura: Quarterly journal of the Japan Welding Society, 33[2] (2015) 148-151.



## 第3章 微粒子分散型樹脂粉末を用いたプラズマ溶射

### 3.1 緒言

ナノ微粒子を用いた溶射プロセスが複数考案されセラミック皮膜の緻密化が図られているが、高額で特殊な供給装置が必要であることや、成膜速度が低く産業的な施工法として難点があることなど解決すべき課題が残されている<sup>1-4)</sup>。本研究では、ナノ微粒子を分散したマイクロ樹脂粉末を従来型の粉末供給機で搬送すれば、既存の溶射装置で施工できる汎用性の高いプロセスが産業提案できると考えた。本章では、YSZ ナノ微粒子を液体樹脂へ高濃度に分散してペースト素材を調合し、熱硬化後に粉碎して数十  $\mu\text{m}$  に粒度調整することで微粒子分散型の樹脂粉末を作製した。この粉碎粉をプラズマ溶射装置に導入し、ステンレス鋼基材に対するセラミック皮膜の形成を試みた。プラズマフレーム中での燃焼挙動を高速度カメラにより観察し、粉碎粉が溶射熱源に適切に導入されているか観察した。セラミック皮膜の組織・硬さ・樹脂由来の炭素残留量を評価し成膜速度も算出した。

### 3.2 実験方法

粉碎粉の製法を模式的に描き Fig. 3-1 に示す。熱硬化性のアクリル系液体樹脂 (JSR : KC1280) に対して平均粒子径 200 nm の YSZ ナノ微粒子 (共立マテリアル : KZ-8YF) を体積割合 42% で混合し、ポリエチレン製で容積 150  $\text{cm}^3$  の密閉容器に大気中で封入した。液中微粒子分散系の DLVO 理論に基づく粒子が分散可能な表面間距離が 10 nm 程度以上であることから、液体樹脂中で 200 nm の粒子が表面間距離 15 nm で単純立方構造にて分散すると仮定して体積割合を算出した<sup>5)</sup>。容量 150  $\text{cm}^3$  のペースト中における YSZ ナノ微粒子とアクリル系液体樹脂の体積内訳は 63  $\text{cm}^3$  と 87  $\text{cm}^3$  であるため、それぞれの密度 5.9  $\text{g}/\text{cm}^3$  ならびに 1.2  $\text{g}/\text{cm}^3$  から重

量  $63 \text{ cm}^3 \times 5.9 \text{ g/cm}^3 = 371.7 \text{ g}$  および  $87 \text{ cm}^3 \times 1.2 \text{ g/cm}^3 = 104.4 \text{ g}$  が秤量された。ナノ微粒子と液体樹脂の混合には自転公転式の攪拌脱泡装置 (写真化学 : SK-350T) を用いた。容器を回転速度 1340 rpm で公転させてナノ微粒子と液体樹脂の混合物に遠心力を付加し、密度の軽い空気を分離することで脱泡を達成した。これと同時に容器を回転速度 1340 rpm で自転させて攪拌し、回転時間 840s の処理を経てナノ微粒子を樹脂溶媒へ均一分散させた。得られたペースト素材をホットプレート (山善 : HGB-1300) に載せて薄く広げ、加熱温度  $150^\circ\text{C}$  で保持時間 30 min の熱処理を施して樹脂を重合硬化させた。硬化物を高速振動試料粉碎機 (CMT : TI-200) で粉碎し金属ふるいを用いて  $45\sim 106 \mu\text{m}$  の範囲で分級した。粉碎粉の形状や内部組織は走査型電子顕微鏡 (日立ハイテクノロジーズ : S3700N) で観察した。

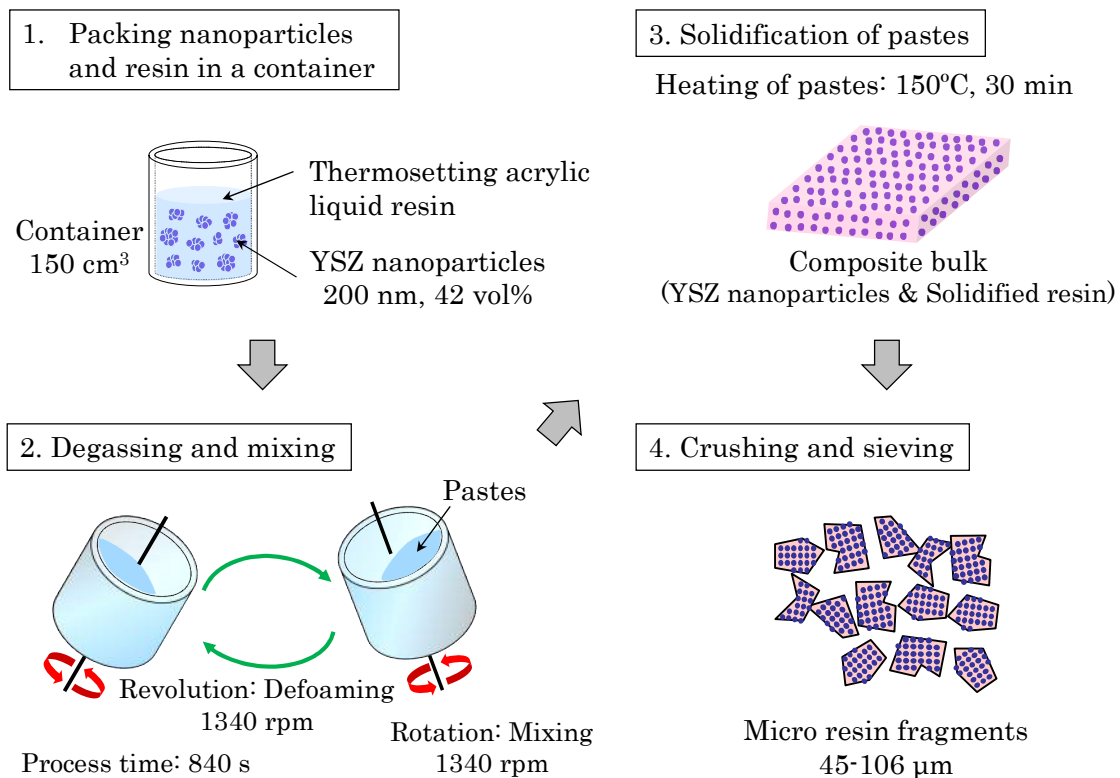


Fig. 3-1 The schematically illustrated fabrication processes of the micro resin fragments with nanoparticles.

粉碎粉を粉末供給機（Sulzer Metco : TWIN-120）を用いて搬送し、プラズマ溶射ガン（Sulzer Metco : F4 Spray Gun）へと導入した。内径 4 mm のパウダーチューブを通り内径 1.5 mm のインジェクターから粉碎粉を噴射した。搬送ガスにはアルゴンを使用し流量を 4 slpm に設定した。溶射ガンにはアルゴンならびに水素をそれぞれ 40 slpm および 10 slpm で導入し、33.6 kW の電力を印加してプラズマフレームを形成した。インジェクターから噴射された粉碎粉がプラズマフレームに導入される様子を観察するため、Fig. 3-2 のごとく溶射ガン脇に高速度カメラ（Nac Image Technology : MEMRECAM GX-8）を配置した。中心波長 528 nm で半値幅 12.4 nm のフィルターを備えたレンズ（VS Technology : VSZ-1745）を装着しフレームレート 10000 fps にて撮影した。

寸法 50×50×6 mm の SUS316 ステンレス鋼基板にブラスト処理を施し粗面化した。被処理面から距離 50 mm の位置に溶射ガンを移動させ、横方向に速度 165 mm/s で繰り返しトラバースさせてスプレー成膜した。トラバース回数でセラミック皮膜の厚みを除して成膜速度を算出し記録した。セラミック皮膜における樹脂由来の炭素残留量を調べるために熱重量測定（Thermogravimetry : TG）を実施した。予め取得した樹脂の TG 結果から樹脂成分の熱分解温度は約 480°C であることが判明しているため、サンプルは Ar 雰囲気下で昇温速度 10 °C/min で 500°C まで昇温した。セラミック皮膜の断面組織を走査型電子顕微鏡により観察し、機械的特性を評価するためマイクロビッカース硬度計（明石製作所 : MVK-E）を用いて硬さを測定した。試験力は 100 gf で保持時間は 15 s とした。

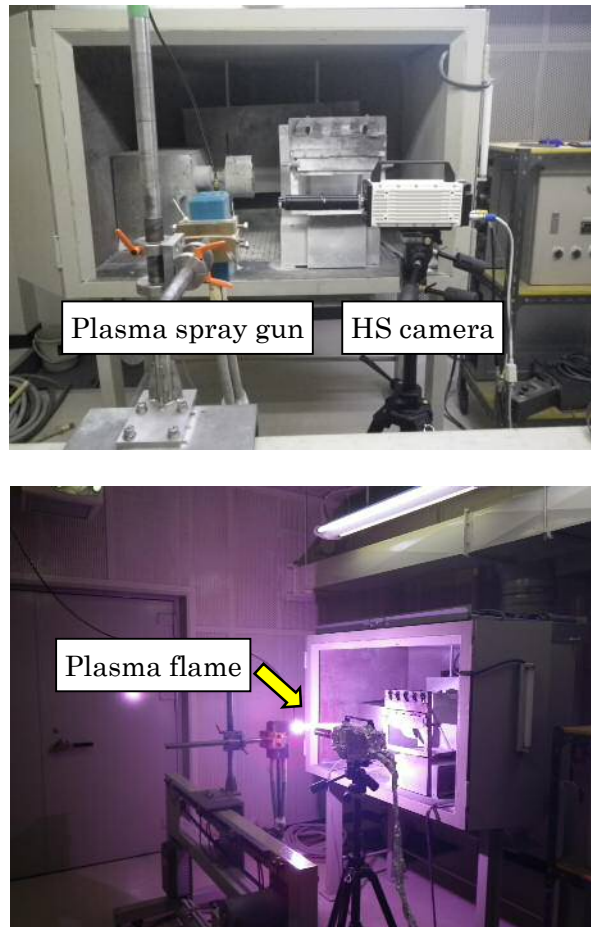


Fig. 3-2 Appearances of the thermal spraying system and high speed (HS) camera fixed to observe the plasma flame.

### 3.3 結果と考察

粉碎粉の電子顕微鏡画像を Fig. 3-3 に示す。ふるい分けにより  $45\sim 106\ \mu\text{m}$  の範囲に調整がなされていることが確認され、粉碎により多面体のマイクロ粉体が得られていることが分かる。粉末表面の電子顕微鏡組織を Fig. 3-4 に示す。秤量時における YSZ の体積割合は 42% であり、ナノ微粒子が樹脂中に均一分散していることが確認され、攪拌脱泡処理によるペーストの調合とホットプレート加熱による重合硬化が適切であったと判断される。

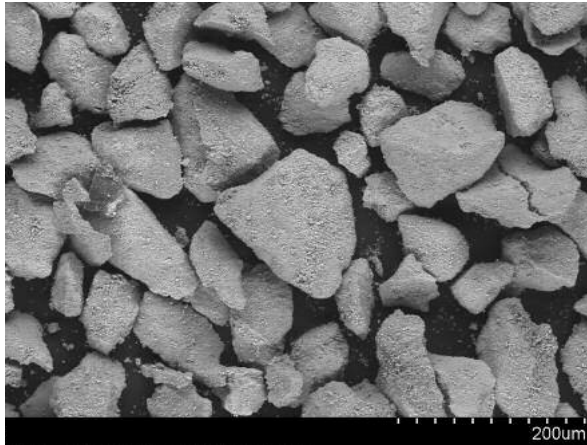


Fig. 3-3 The micro acrylic fragments with nanoparticles observed by a scanning electron microscopy (SEM).

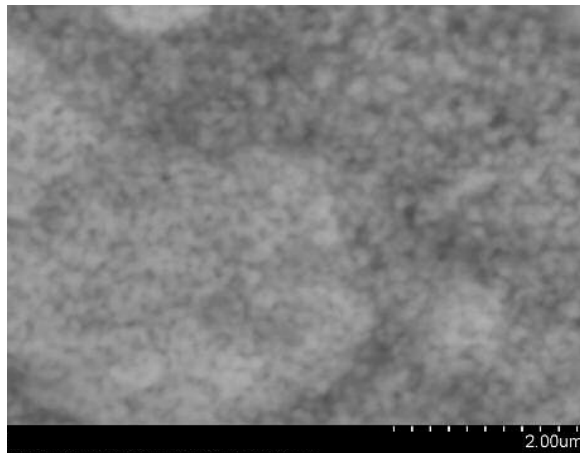


Fig. 3-4 The YSZ nanoparticle dispersions in the micro resin fragments observed by using the SEM.

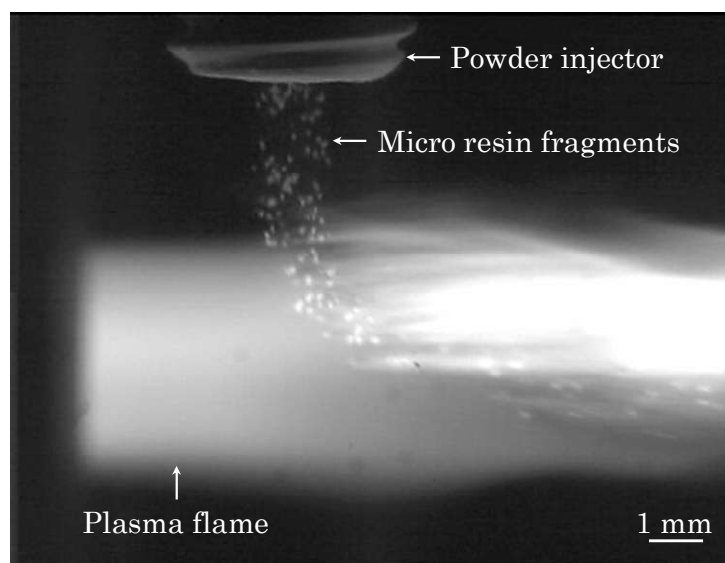


Fig. 3-5 The fragments and nanoparticles behaviors in the plasma flame visualized by using the HS camera.

粉碎粉は粉末供給機からパウダチューブ内で狭窄することなく連続的に搬送され、インジェクターからプラズマフレームへ安定して噴射された。高速度カメラで撮影されたプラズマフレーム内における粉碎粉の挙動を Fig. 3-5 に示す。粉碎粉が凝集することなくインジェクターから分散してプラズマフレームに導入されている。樹脂成分が高温のプラズマ中で焼失しナノ微粒子が円滑にフレーム流れに沿って飛翔している。

SUS316 基材に形成されたセラミック皮膜の TG 結果を Fig. 3-6 に示す。500°C の加熱を経ても皮膜の重量減少は 1% 未満であった。粉碎粉には重量割合で 21.9% の熱硬化性樹脂が含まれていたが、これに由来する炭素成分は高温プラズマ中で焼失したと考えられる。

セラミック皮膜の断面組織を Fig. 3-7 に示す。組織の大半は緻密な YSZ 相でありナノ微粒子が十分に焼結したと考えられる。一方でナノ微粒子が焼結せずに堆積している箇所も見られた。粉碎粉はプラズマフレーム中で樹脂の燃焼とともにナノ微

粒子の加熱が進行するため、十分な熱量を得ないまま基材に堆積する粒子が一定量存在したと考えられる。均一な緻密組織を得るためには粉碎粉の樹脂割合を低減する必要がある。

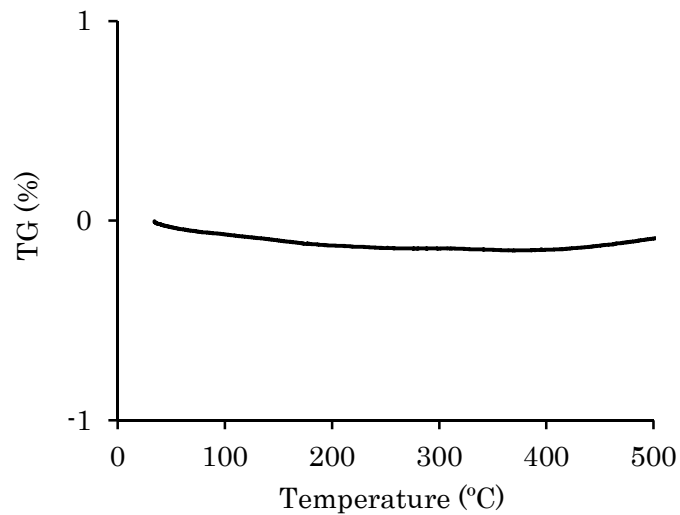


Fig. 3-6 A thermogravimetry (TG) curve of the YSZ layer coated by the composite fragments plasma spraying.

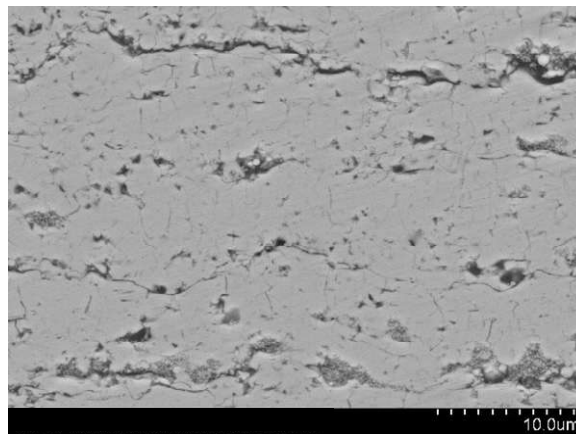


Fig. 3-7 The SEM image of YSZ coated layer formed by the plasma spray using micro fragments with nanoparticle dispersion.

セラミック皮膜のビッカース硬さの最大値が 1097 HV に達した一方で、437 HV の低い値も組織中の特定部分で計測された。Fig. 3-7 のごとく溶射皮膜の組織の大半を占める緻密な組織は高い硬度を示すが、部分的に焼結が済んでいない箇所では値が低下することが分かった。

溶射施工においてトラバース回数 25 tr で膜厚 200  $\mu\text{m}$  の皮膜が得られたため、成膜速度は 8  $\mu\text{m}/\text{tr}$  と計算される。サスペンション溶射では成膜速度は 5  $\mu\text{m}/\text{tr}$  に満たないとの報告があり、粉碎粉を使用した微粒子溶射の優位性が確認された<sup>2,3)</sup>。

### 3.4 結論

YSZ ナノ微粒子をアクリル系の液体樹脂に分散し、熱硬化させた後に粉碎してマイクロ粉体を作製した。粉碎粉を粉末供給機から溶射ガンへ搬送し、SUS316 基材に対するセラミック成膜を試みるとともに、プラズマフレーム中での粒子挙動を高速カメラにより観察した。セラミック皮膜における樹脂由来の炭素残留量・組織・硬さ・成膜速度を調査し以下の知見が得られた。

- (1) 粉碎粉を電子顕微鏡観察したところ 45~106  $\mu\text{m}$  の範囲でふるい分けが達成されており、多面体で構成される比較的粒径の揃った素材が得られた。粉碎粉内部の微細組織を観察したところ、体積割合 42% で調合した YSZ 微粒子が樹脂中に均一分散していることが確認され、攪拌脱泡や熱硬化処理が適切に達成されていた。
- (2) 粉碎粉は粉末供給機からパウダーホース内で詰まることなく搬送され、インジェクターからプラズマ溶射ガンへと安定して連続的に導入された。高速カメラによる観察からプラズマフレーム中で粉碎粉に含まれる樹脂が焼失し微粒子が円滑に飛翔している様子が確認された。
- (3) 得られたセラミック皮膜は TG による重量減少が 1% 未満にとどまり、粉碎



粉の樹脂成分はプラズマフレーム中でほぼ完全に焼失し、ナノ微粒子のみが基材に堆積することが確認された。

(4) セラミック皮膜の組織は大半が緻密でありナノ微粒子の十分な焼結が確認された。一部には未焼結の微粒子が堆積した箇所も観察されたため、均一な緻密組織を得るために条件の最適化が必要である。

(5) セラミック皮膜のビッカース硬さは最大で 1097 HV に達した。しかしながら、皮膜中に見られる緻密でない箇所は 437 HV の低い値を示した。

(6) 粉碎粉を用いた微粒子溶射において成膜速度はトラバース 1 回あたりで 8  $\mu\text{m}$  に達し、サスペンション溶射で報告される値と比較して高い優位性を示した。

## 参考文献

- 1) R.S.Lima, B.R.Marple: Journal of Thermal Spray Technology, 16[1] (2007) 40-63.
- 2) A.Killinger, M.Kuhn, R.Gadow: Surface & Coatings Technology, 201 (2006) 1922-1929.
- 3) D.Waldbillig, O.Kesler: Surface & Coatings Technology, 203 (2009) 2098-2101.
- 4) S.Kirihara, Y.Itakura: Quarterly journal of the japan welding society, 33[2] (2015) 148-151.
- 5) 神谷秀博, 飯島志行: 粉砕, 55 (2012) 12-18.

## 第4章 皮膜の緻密化に関わる条件

### 4.1 緒言

汎用の粉末供給機から連続的に粉碎粉をプラズマフレームへ導入し、樹脂成分を焼失させてナノ微粒子のみを基材へ溶射し高速成膜に成功した。しかしながら、微粒子の焼結が不十分な箇所が皮膜中に見られ硬さも低下した。サスペンション溶射におけるプロセス最適化では、懸濁液における微粒子粒子径や分散濃度をはじめプラズマガン開口部から基板までの距離をパラメータ制御しセラミック皮膜が詳細に評価されている<sup>1-5)</sup>。本章では Fig. 4-1 に示すパラメータを調整することで、緻密で均質なセラミック皮膜を得るための溶射条件を最適化した。粉碎粉における微粒子の分散割合が低ければプラズマフレーム内で樹脂が焼失する際に微粒子が四散し易く、基材上での微細なスプラットの形成が期待される。分散割合を高めれば樹脂の焼失に消費されるプラズマフレームの熱量が低減され微粒子が十分に加熱されることが期待される。分散割合はナノ微粒子が表面間距離 15 nm で単純立方構造にて分散する場合の計算値である 42 vol%を最小値とし、ナノ微粒子を実験的に最大限分散させた 57 vol%を最大値とした。つぎに、溶射距離が長い場合、プラズマフレームから噴出した微粒子が円錐状に広がるためにスプレー領域が拡大して大面積のコーティング処理が図られる。溶射距離が短い場合には基材が高温のプラズマフレームによって焼損する。溶射距離は基材が焼損しない最短距離である 50 mm を最小値とし、ナノ微粒子の成膜が可能な最長距離である 85 mm を最大値とした。さらに、粉碎粉中の微粒子が小さいほど表面積が増大してプラズマフレーム内で加熱され易くなり、粒子径が大きければプラズマフレームにより付与される運動エネルギーが増加し高い慣性力で基材に衝突して皮膜の緻密化が期待される。粒子径は緻密なセラミック焼結体の原料に使用される 200 nm を最小値とし、通常の溶射で

扱われる粉体素材の最小粒子径  $10\ \mu\text{m}$  を下回る  $3.6\ \mu\text{m}$  を最大値に設定し、さらに  $200\ \text{nm}$  と  $3.6\ \mu\text{m}$  の微粒子を組み合わせる条件も交えた。それぞれの微粒子が分散可能な範囲の最大量にて粉碎粉を調整した。セラミック皮膜組織に及ぼす効果について硬度分布や成膜速度も比較しながら評価した。

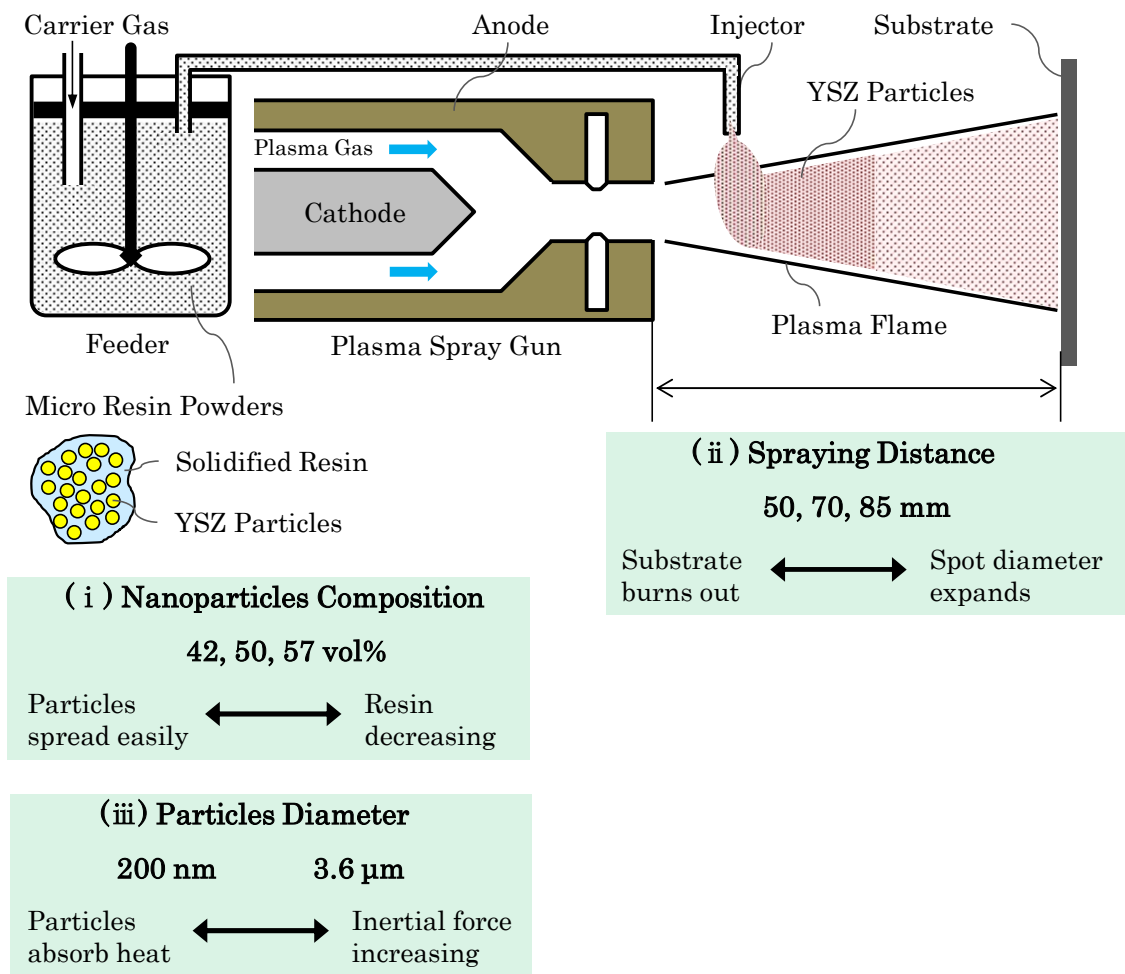


Fig. 4-1 The parameters of plasma spraying using micro resin powders with nanoparticles dispersions.

## 4.2 実験方法

はじめに、平均粒子径 200 nm の YSZ ナノ微粒子（共立マテリアル：KZ-8YF）が体積割合で 42, 50, 57% 分散した粉砕粉を作製し溶射距離 50 mm でプラズマ溶射した。つぎに、微粒子の体積割合が 57% である粉砕粉を用いて溶射距離を 50, 70, 85 mm に設定し溶射した。さらに、平均粒子径 3.6  $\mu\text{m}$  の YSZ 微粒子（第一稀元素化学工業：UZY-8H）を体積割合で 65% 分散した粉砕粉を作製し溶射距離 50 mm で溶射した。また、平均粒子径 200 nm および 3.6  $\mu\text{m}$  の微粒子を体積割合 22% ならびに 48% で複合分散し、合計 70% の複合微粒子が分散した粉砕粉も作製し溶射に供した。

粉砕粉搬送ガスにアルゴンを用いて流量 4 slpm に設定するとともに、溶射ガンへアルゴンと水素をそれぞれ流量 40 slpm および 10 slpm で供給し、33.6 kW の電力を印加してプラズマフレームを形成した。溶射ガンのトラバース速度は 165 mm/s に設定し寸法 50 $\times$ 50 $\times$ 6 mm の SUS316 基材に溶射した。セラミック皮膜の断面組織を走査型電子顕微鏡により観察し、ビッカース硬さは試験力 100 gf で保持時間 15 s として 3 点測定した。成膜速度は膜厚をトラバース回数で除して算出した。

### 4.3 結果と考察

微粒子の分散割合を制御した粉碎粉を溶射し、得られたセラミック皮膜の組織をそれぞれ Fig. 4-2 に示す。いずれの皮膜組織においても緻密な箇所と未焼結の微粒子が残存した箇所が観察された。しかしながら、微粒子の分散割合が増加するにつれて組織は緻密化する傾向にあり、体積割合 57% の条件では未焼結微粒子の残存箇所は僅かである。樹脂の燃焼に費やされるプラズマフレームの熱量損が少なく、微粒子の温度が十分に上昇して緻密な組織が得られたと推察される。また体積割合 57% の皮膜内には著しく多孔質な箇所も認められないため、微粒子が分散可能な範囲であれば粉碎粉における分散割合が高濃度であってもプラズマフレーム内で樹脂が焼失する際に微粒子は四散できたと考えられる。ビッカース硬さも組織の緻密化および均質化とともに増加する傾向が見られ最大値は 1267 HV に達した。粉碎粉における微粒子の分散割合とともに成膜速度が増加したが、体積割合が 57% の場合では緻密化の効果がより大きく現れたため 13  $\mu\text{m}/\text{tr}$  と値の低下を示した。微粒子の分散割合を増加させることは皮膜の緻密化に寄与することがわかった。

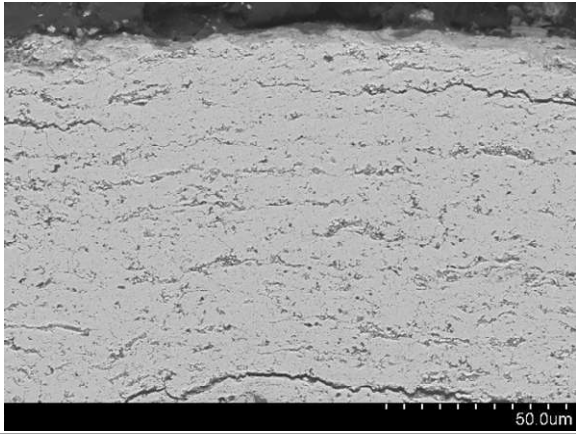
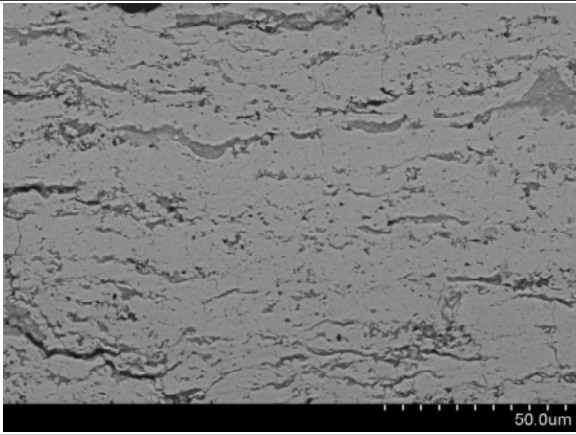
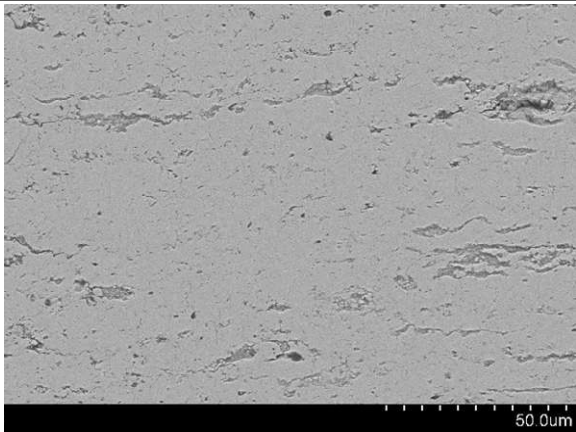
Particle compositions in Fragments (vol%)	Cross sectional SEM image	Vickers hardness (HV0.1)	Deposition rate ( $\mu\text{m}/\text{tr}$ )
42		1097 813 437	8.0
50		634 620 503	14.5
57		1267 882 858	13.0

Fig. 4-2 The plasma sprayed YSZ ceramic layers using the composite fragments with the nanoparticles of different compositions.

溶射距離を変化させて成膜したセラミック皮膜の組織を Fig. 4-3 に示す。溶射距離が長くなると皮膜組織に未焼結の微粒子が多く残存する傾向が見られた。溶射距離が短い 50 mm の条件では緻密で均質な組織が得られている。プラズマフレームは溶射ガン先端から離れるにつれて温度が低下し、飛翔する微粒子も同様に冷却されると考えられる。ビッカース硬さも組織の緻密化にともない増加し、溶射距離 50 mm の条件で圧倒的に高い値を示した。成膜速度は溶射距離が短いほど増加する傾向がみられ、加熱された微粒子が効率的に基材へ到達したと考えられる。溶射距離 50 mm で溶射スポット径は 15 mm 程度に広がり、大面積のコーティング処理をめぐす観点からも十分な値であると判断された。緻密なセラミック皮膜を形成するためには溶射距離 50 mm が適正であることがわかった。



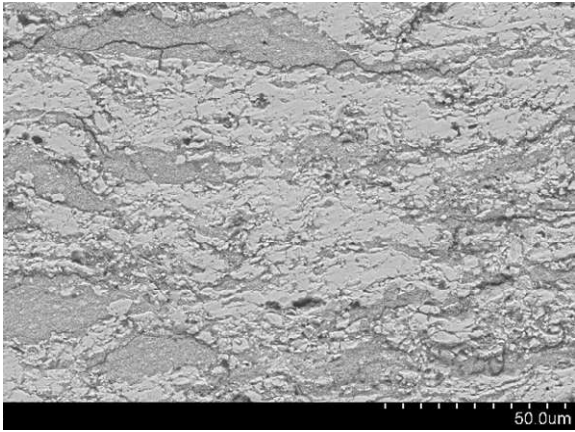
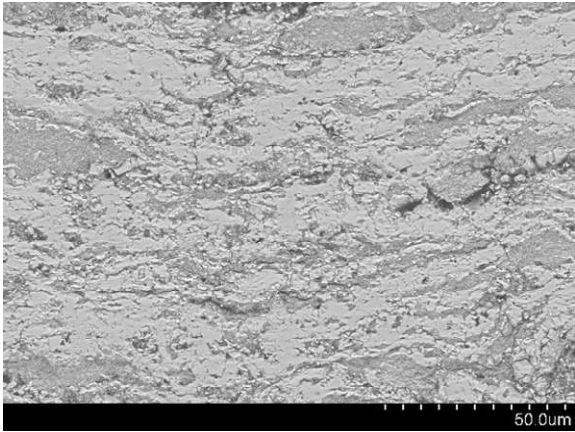
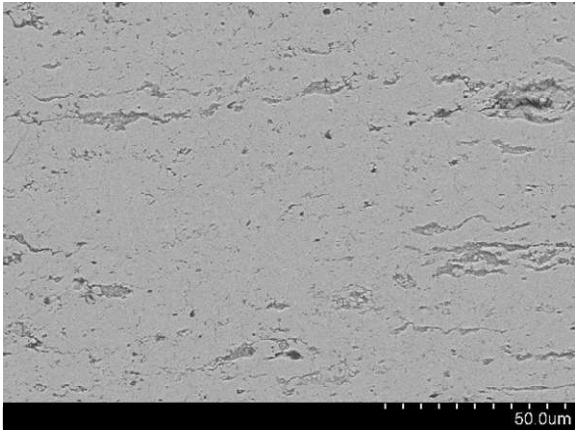
Spraying distance (mm)	Cross sectional SEM image	Vickers hardness (HV0.1)	Deposition rate ( $\mu\text{m}/\text{tr}$ )
85		360 249 236	9.3
70		401 319 304	12.6
50		1267 882 858	13.0

Fig. 4-3 The YSZ ceramic layers plasma coated from different spraying distances using the composite fragments.

粒子径を変化させて溶射したセラミック皮膜の組織を Fig. 4-4 に示す。微粒子径が大きくなるにしたがって皮膜組織には未焼結箇所が少なくなり、粒子径 3.6  $\mu\text{m}$  では緻密化と均質化が進行している。プラズマフレーム内で微粒子は十分に加熱され、ナノ微粒子よりも高い慣性力で基材に衝突して緻密な組織が得られたと推察される。ビッカース硬さも組織の緻密化により値が増加するとともに値も均質化し、粒子径 3.6  $\mu\text{m}$  では 996~1132 HV と高水準の値が得られた。成膜速度も 15.5  $\mu\text{m}/\text{tr}$  で最大値を示し緻密で均質な組織が高速で得られた。複数粒径の微粒子を分散した粉碎粉の溶射では未焼結箇所が多く見られた。樹脂成分の体積割合は 30 vol% と最も少ないにもかかわらず組織の緻密化と均質化が進行しなかった。粒子径 200 nm の微粒子が焼結しきれなかったものと推察される。成膜速度は微粒子分散量の高さから 30.9  $\mu\text{m}/\text{tr}$  に達した。

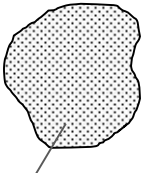
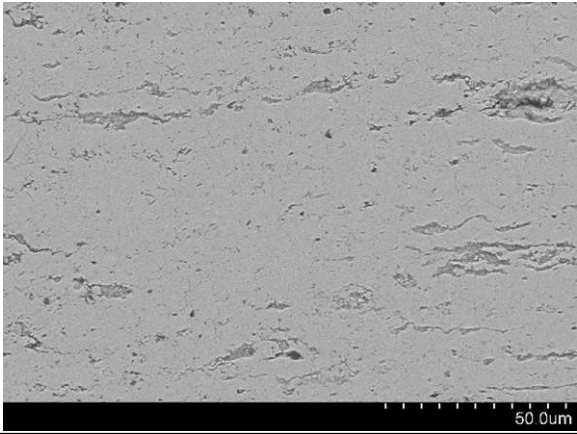
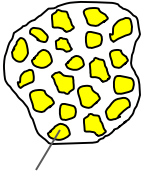
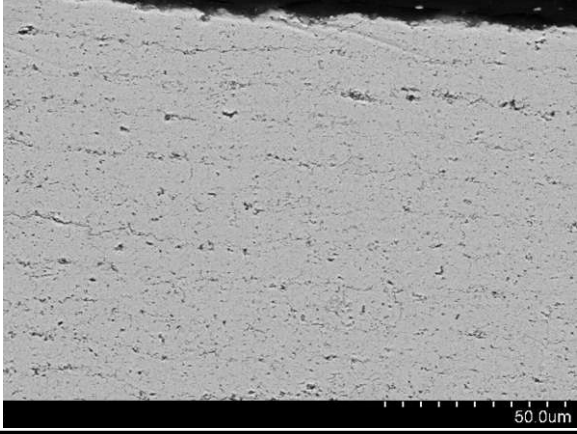
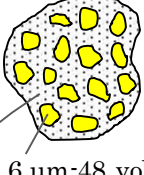
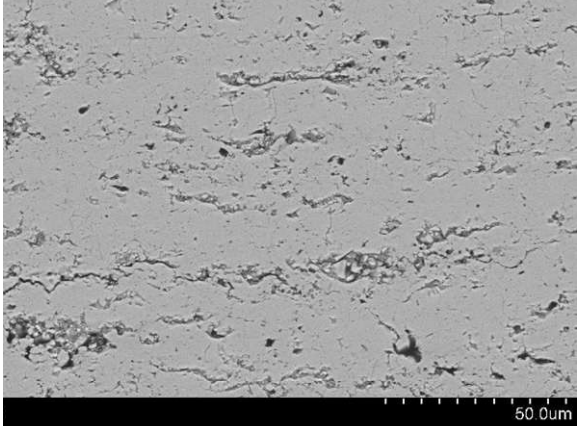
Composite fragments	Cross sectional SEM image	Vickers hardness (HV0.1)	Deposition rate ( $\mu\text{m}/\text{tr}$ )
 <p data-bbox="240 707 437 741">200 nm-57 vol%</p>		<p data-bbox="1091 555 1155 589">1267</p> <p data-bbox="1091 589 1139 622">882</p> <p data-bbox="1091 622 1139 656">858</p>	<p data-bbox="1251 589 1299 622">13.0</p>
 <p data-bbox="240 1149 437 1182">3.6 <math>\mu\text{m}</math>-65 vol%</p>		<p data-bbox="1091 992 1155 1025">1132</p> <p data-bbox="1091 1025 1139 1059">1049</p> <p data-bbox="1091 1059 1139 1093">996</p>	<p data-bbox="1251 1025 1299 1059">15.5</p>
 <p data-bbox="240 1563 437 1597">3.6 <math>\mu\text{m}</math>-48 vol%</p> <p data-bbox="240 1608 437 1641">200 nm-22 vol%</p>		<p data-bbox="1091 1462 1155 1496">N/A</p>	<p data-bbox="1251 1462 1299 1496">30.9</p>

Fig. 4-4 The plasma coated YSZ ceramic layers using the composite fragments with the nanoparticles of different diameters and compositions.

#### 4.4 結論

粉碎粉のプラズマ溶射において緻密かつ均質なセラミック皮膜を得るため条件の最適化を試みた。粉碎粉における微粒子の粒径や分散割合をはじめ、プラズマガンから基板への溶射距離と皮膜組織の関係を調査し以下の知見が得られた。

- (1) 粉碎粉において微粒子の分散割合を高めるほど緻密な組織が形成され、平均粒子径 200 nm の YSZ を体積割合で 57%とした場合では、プラズマフレーム中での加熱が十分に行われたため、緻密かつ均質な皮膜組織が得られた。
- (2) 溶射ガンを基板に近づけるほど緻密かつ均質な皮膜組織が得られる傾向があり、溶射距離 50 mm の場合では大面積のコーティング処理を想定しても十分なスプレー領域が得られるとともに、プラズマフレームによるサンプルの損傷も生じなかった。
- (3) 粉碎粉に比較的大きな粒子を分散した場合に緻密かつ均質な皮膜が高速で得られ、平均粒子径 3.6  $\mu\text{m}$  の YSZ ではビッカース硬さが 996~1132 HV の高水準を示すとともに成膜速度は 15.5  $\mu\text{m}/\text{tr}$  に達した。ナノ微粒子よりも高い慣性力で基材に衝突し皮膜の緻密化と均質化に寄与したと考えられる。

## 参考文献

- 1) R.C.Seshadri, S.Sampath: International Thermal Spray Conference & Exposition (ITSC 2016), Shanghai, China, May 2016, pp.85-90.
- 2) K.Fujimori, J.Kitamura, T.Wada, J.Liu, B.Callen: International Thermal Spray Conference & Exposition (ITSC 2016), Shanghai, China, May 2016, pp.97-102.
- 3) J.Kitamura, K.Fujimori, T.Wada, J.Liu, B.Callen: International Thermal Spray Conference & Exposition (ITSC 2016), Shanghai, China, May 2016, pp.348-352.
- 4) M.Shahien, M.Suzuki: International Thermal Spray Conference & Exposition (ITSC 2016), Shanghai, China, May 2016, pp.455-461.
- 5) N.Curry, K.VanEvery, T.Snyder, J.Susnjar, S.Bjorklund: Coatings, 5[3] (2015) 338-356.

## 第5章 微粒子分散型樹脂粉末を用いたガスフレイム溶射

### 5.1 緒言

YSZ 微粒子を高濃度に分散した粉砕粉をプラズマ溶射すれば、緻密かつ均質なセラミック皮膜が得られる確証が得られ、緻密かつ均質な皮膜組織を得る諸条件も整備された。本章では、最適とされた平均粒子径  $3.6 \mu\text{m}$  の微粒子を体積割合 65% で分散した粉砕粉を用いて、手法の汎用性を確認するために溶射熱源としてガスフレイムを採用し成膜プロセスの有効性と汎用性を検証した。

ガスフレイム溶射では約  $3000^{\circ}\text{C}$  に達するアセチレン燃焼炎を圧縮空気集中加速させ、同軸方向から溶射素材を導入し溶融させつつ基材へ衝突させて成膜を達成する<sup>1)</sup>。ナノ微粒子を高濃度分散した樹脂棒材をガスフレイムに供給することも可能であり、緻密かつ高速のセラミック皮膜の形成も実現されている<sup>2,3)</sup>。現状では棒状素材の長さが数十 cm であることから溶射施工を一時中断しての継ぎ足しが必要になるため、小型部材への精密コーティングには最適であるが大面積の部材成膜には工夫が必要である。粉砕粉を用いれば長時間の連続的な成膜も可能になると考えた。本章では、粉砕粉をガスフレイムへ同軸方向から導入することで、微粒子の均一加熱による皮膜品質の向上を狙った。セラミック皮膜について組織観察と硬さ測定を実施しプラズマ溶射の結果と比較した。溶射粒子の動的モニタリング装置を用いてガスフレイム内を飛翔する粒子群の速度と温度も計測した。

## 5.2 実験方法

平均粒子径  $3.6 \mu\text{m}$  の YSZ 微粒子（第一稀元素化学工業：UZY-8H）が体積割合 65% で分散した粉碎粉を作製し、粉末供給機（TPA：TPF-1012）から Fig. 5-1 に示すガスフレイム溶射ガン（Norton：フレイムスプレーガン）へ導入した。溶射ガンにはアセチレン・酸素・圧縮空気を供給してフレイムを形成した。アセチレン圧力を  $0.2 \text{ MPa}$  で酸素圧力を  $0.45 \text{ MPa}$  に設定して燃焼炎を形成し、圧縮空気圧力を  $0.35 \text{ MPa}$  としてガン内部を冷却するとともにフレイム温度を調節した。寸法  $50 \times 60 \times 1 \text{ mm}$  の SS400 基材を溶射距離  $50 \text{ mm}$  で設置しトラバース速度  $20 \text{ mm/s}$  で溶射成膜を試みた。セラミック皮膜の断面組織を走査型電子顕微鏡にて観察し、ビッカース硬さを試験力  $100 \text{ gf}$  の保持時間  $15 \text{ s}$  にて 3 点測定した。溶射粒子モニタリング装置（Tecnar：Accuraspray-G3C）を用いて、ガスフレイム中の微粒子群の飛翔速度や温度分布を計測した。測定位置を溶射ガンの開口部から  $50 \text{ mm}$  の距離に設定し、粒子群の速度を 2 箇所測定点を通過する際に生じる明度の時間変化から算出するとともに、粒子群の温度をガスフレイムに接触した粒子が放出する赤外線強度を測定し解析した<sup>4)</sup>。

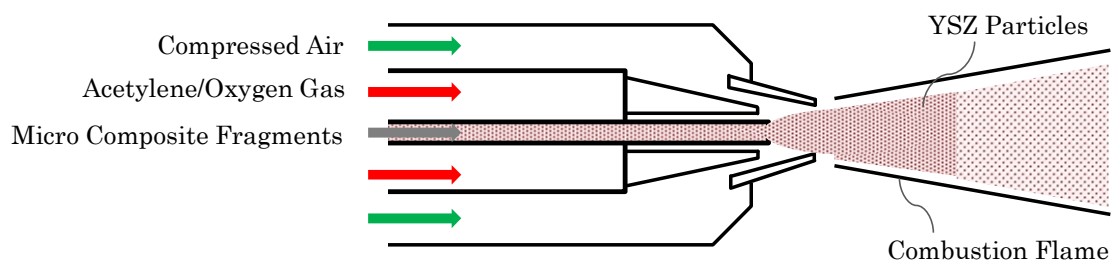


Fig. 5-1 The schematic illustration of gas flame spraying process. The micro composite fragments with nanoparticles are introduced into the gas flame from the coaxial direction.

### 5.3 結果と考察

ガスフレイム溶射により形成したセラミック皮膜の組織をプラズマ溶射で得られた結果とともに Fig. 5-2 に示す。ガスフレイム溶射皮膜はきめ細かく微細な組織を有している。プラズマ溶射皮膜はトラバース毎の堆積層間に沿い僅かな未焼結箇所が見られる。プラズマ溶射では粉碎粉をフレイムの側面から導入するため、温度の低いフレイムの周縁部を飛翔する微粒子がトラバース毎の堆積層間に含まれたと考えられる。粉碎粉を同軸供給するガスフレイム溶射では微粒子が高温の中心部で均一に加熱されるため、緻密なセラミック皮膜の組織が得られたと考えられる。ガスフレイム溶射皮膜のビッカース硬さは組織を反映し高水準で均質な分布を示した。

ガスフレイムならびにプラズマ溶射で成膜された基材の表面を Fig. 5-3 に示す。ガスフレイム溶射の場合は溶射ガンをトラバースした中央部のみが成膜され、プラズマ溶射の場合は幅広く微粒子が付着している。ガスフレイムで加速された微粒子の飛翔速度は 730 m/s と計測され、一般的なプラズマ溶射による値 150~300 m/s の 2 倍近くに達した<sup>5)</sup>。プラズマ溶射では基材上で放射線状に広がる高温ガス流により微粒子が幅広く付着するのに対して、ガスフレイム溶射では高い慣性力を与えられた粒子が集中して基材に堆積し効率的な成膜に寄与したと考えられる。ガスフレイム中を飛翔する微粒子群の温度は 2191°C を示した。YSZ の融点は 2720°C<sup>6)</sup> であるから、微粒子は未熔融状態で加熱された固体として基材に衝突し焼結しながら堆積していることが示唆される。



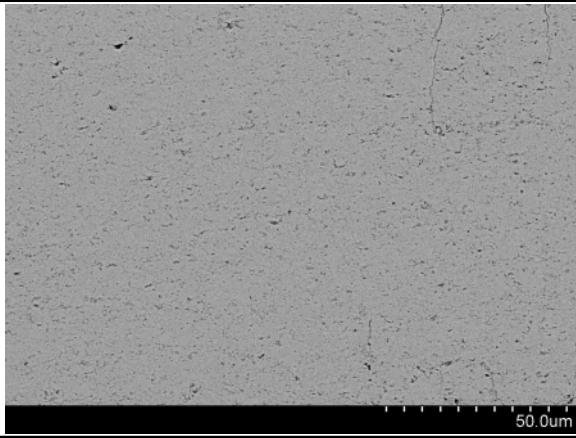
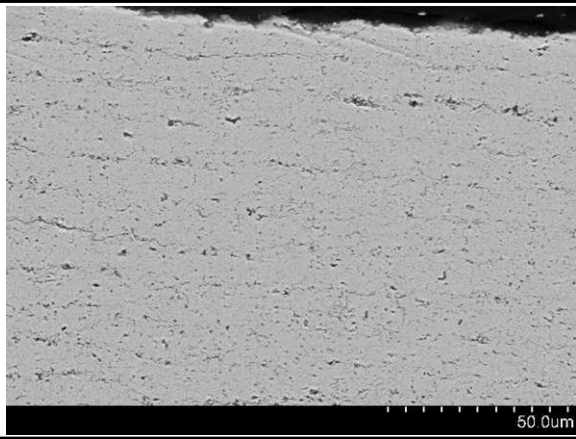
Spraying method	Cross sectional SEM image	Vickers hardness (HV0.1)
Gas flame spraying		1132 1061 965
Plasma spraying		1132 1049 996

Fig. 5-2 The gas or plasma flame sprayed YSZ ceramic layers using the micro composite fragments.

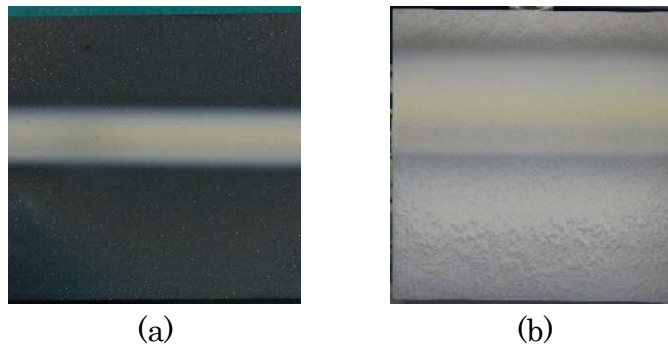


Fig. 5-3 The YSZ layer surfaces formed by gas (a) or plasma (b) flames using the micro composite fragments.

## 5.4 結論

より高品質なセラミック皮膜を形成し手法の汎用性を検証するために、プラズマ溶射で最適とされた平均粒子径  $3.6\ \mu\text{m}$  の YSZ を体積割合 65% で分散した粉碎粉をガスフレイム溶射に供した。溶射粒子モニタリング装置を用いてガスフレイムにおける粒子群の速度と温度を計測し以下の知見が得られた。

- (1) ガスフレイム溶射で成膜したセラミック組織はプラズマ溶射材に比べてきめ細かく微細な組織を示した。粉碎粉がガスフレイムへ同軸方向から供給され微粒子の均一加熱が達成されたと考えられる。
- (2) ガスフレイム溶射皮膜のビッカース硬さは緻密なセラミック組織を反映し高水準で均質な分布を示した。
- (3) ガスフレイム中における微粒子の飛翔速度は  $730\ \text{m/s}$  でありプラズマ溶射が示す一般的な値の 2 倍以上を示した。微粒子が高い慣性力で基材に衝突し効率的な成膜に寄与したと考えられる。
- (4) ガスフレイム中の微粒子群の温度は  $2191^\circ\text{C}$  でありジルコニアの融点  $2720^\circ\text{C}$  より低い値を示した。加熱された微粒子が固体状態で基材に衝突し焼結しながら堆積することが示唆された。

## 参考文献

- 1) 日本コーティング工業株式会社カタログ
- 2) Kazuto Takai, Toshio Yoshioka, Soshu Kirihara: Quarterly Journal of the Japan Welding Society, 33[2] (2015) 49-52.
- 3) Kazuto Takai, Soshu Kirihara: Journal of Functionally Graded Materials, 29 (2015) 7-9.
- 4) Accuraspray-G3C 製品カタログ
- 5) 溶射技術入門, 日本溶射学会, (2012).
- 6) 溶射工学便覧, 日本溶射協会, (2010).

## 第6章 ごみ焼却発電用ボイラの防食コーティング

### 6.1 緒言

粉碎粉をガスフレーム溶射に供することで緻密かつ均質なセラミック成膜が可能になった。本章では、最適とされた平均粒子径  $3.6 \mu\text{m}$  の微粒子を体積割合 65% で分散した粉碎粉を溶射し、ごみ焼却発電用のボイラ伝熱管に対する防食コーティングの達成をめざして、実炉を想定した腐食環境における耐食性を評価した。

Fig. 6-1 にストーカ式都市ごみ焼却炉の概略を示す。現状ではボイラの第3煙道に設置された過熱器で  $4 \text{ MPa} \times 400^\circ\text{C}$  の蒸気が作られる。このとき伝熱管の温度は約  $420^\circ\text{C}$  でありガス温度は約  $600^\circ\text{C}$  である。ごみ焼却炉に採用される自然循環式ボイラは発電事業向けの運転では蒸気温度  $540^\circ\text{C}$  にまで達している。蒸気温度を  $540^\circ\text{C}$  までに引き上げるなら、伝熱管の温度は  $560^\circ\text{C}$  でガス温度は  $750^\circ\text{C}$  程度が必要となる。第2煙道を流れるガス温度は  $750^\circ\text{C}$  以上であるから、この領域にセラミックコーティングを施した新たな過熱器の増設が想定される。

実験室規模における高温腐食の評価法としては、テストピースに灰を塗布する方式や坩堝に敷き詰めた灰の中に埋没する方式などが挙げられる<sup>1,2)</sup>。しかしながら、いずれの場合も雰囲気とテストピースの温度が等しくなるため、ごみ焼却発電用ボイラの伝熱管とは使用環境が乖離する。周囲のガス温度が伝熱管温度よりも高い場合には腐食速度が著しく増加するとの報告もある。ガスや灰の組成も高温腐食に影響するため、実炉での使用環境を再現できる試験として、温度差付腐食試験装置を用いて評価を実施した<sup>3-5)</sup>。焼却炉のガス組成と温度を模擬して雰囲気を制御し、灰を載せたテストピースを冷却して温度差も設ける方式である。試験条件は国内最高レベルの腐食環境を模擬した。ボイラ伝熱管として使用温度  $560^\circ\text{C}$  でも強度を確保できる鋼材を想定し SUS310S と STBA24 をテスト基板に選択した。現状の焼却炉

で10年近い寿命を示す SUS310S は1kgあたりの鋼材価格が2000円程度であるの  
 に対して、STBA24 は数百円程度にとどまり工業用素材として経済的である。

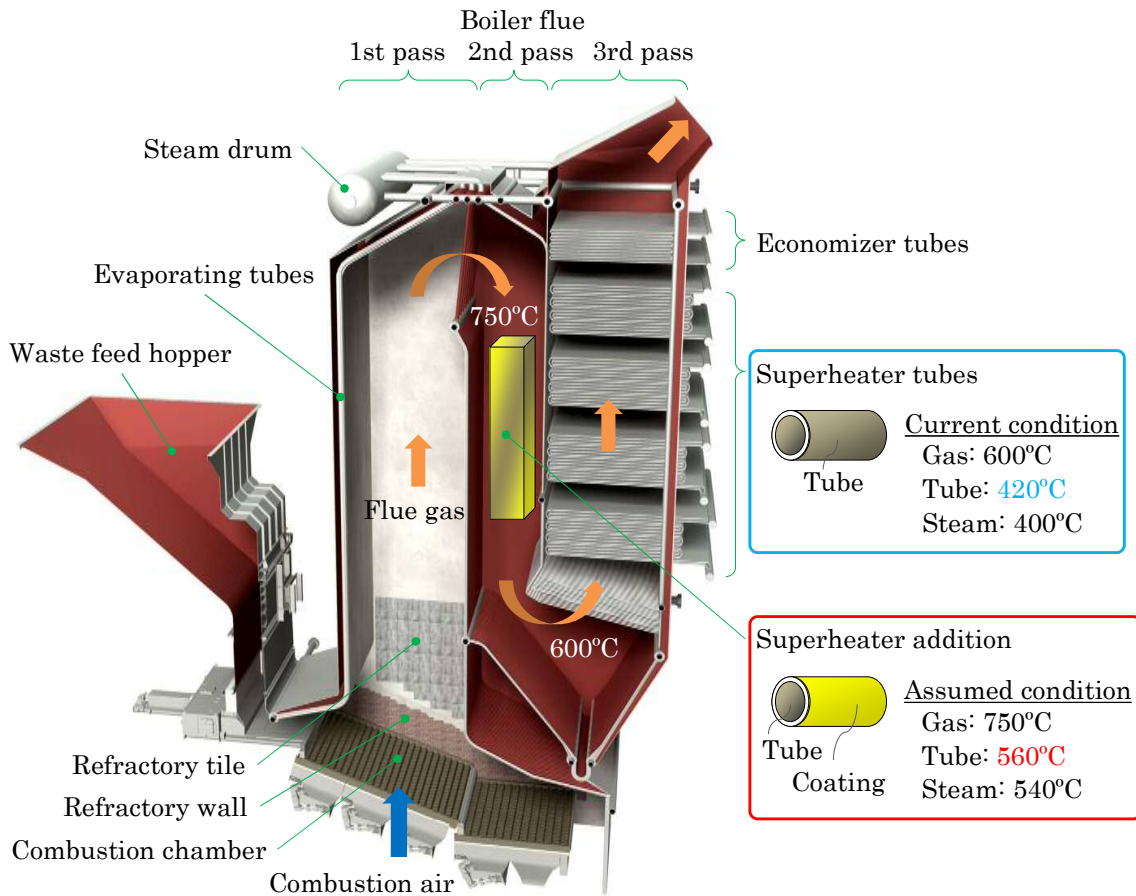


Fig. 6-1 The schematically illustrated the temperature distribution in the stoker type refuse incinerator.

## 6.2 実験方法

温度差付腐食試験装置の構成を Fig. 6-2 に示す。実炉での伝熱管の使用環境を想定して雰囲気制御しつつ、管状炉内に灰を載せたテストピースを設置し、下部を冷却治具により冷やすことでガス温度に対して差を設けた。温度  $750^{\circ}\text{C}$  のガスを流量  $2\text{ slpm}$  で導入するとともに、テストピースに厚み  $3\text{ mm}$  の灰を載せて温度を  $560^{\circ}\text{C}$  に設定し試験時間  $100\text{ h}$  で評価した。雰囲気ガスと灰の組成を Table 6-1 に示す。腐食環境が国内最高レベルの施設を模擬して雰囲気調整するとともに、同施設のボイラ煙道でガス温度  $750^{\circ}\text{C}$  に曝される炉壁から灰を採取した。寸法  $10\times 15\times 2\text{ mm}$  の SUS310S と STBA24 をテストピースとし、側面中央に  $\phi 0.6\times 3\text{ mm}$  の孔を開けて熱電対を挿入した。コーティング処理は雰囲気と灰に曝す面のみに施工した。

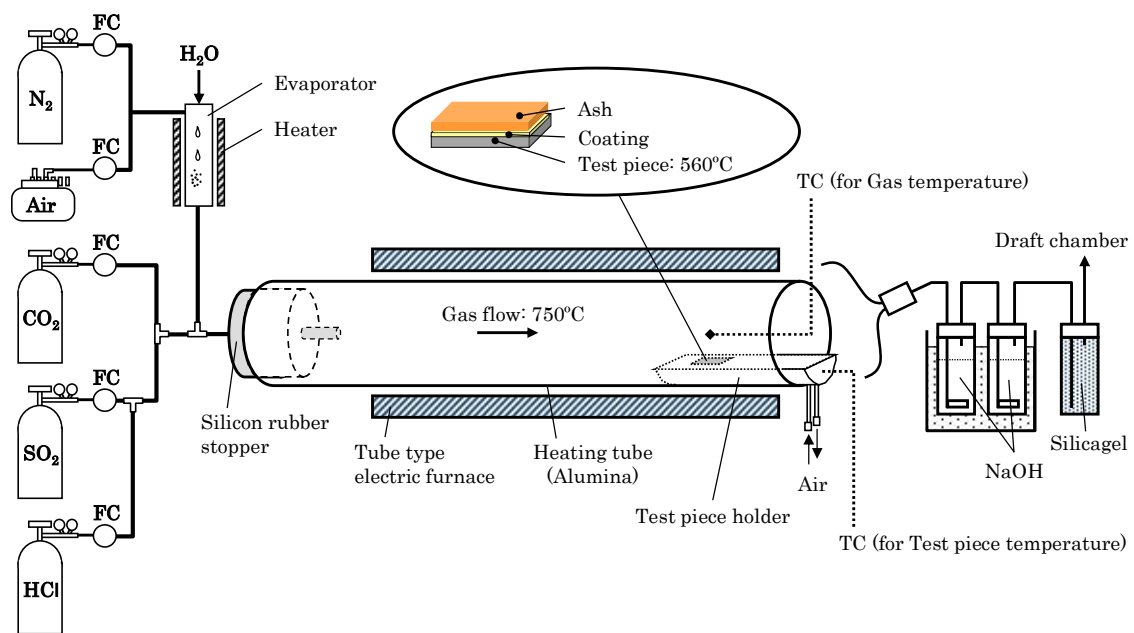


Fig. 6-2 The schematic illustration of a corrosion test equipment to control the specimen and atmosphere temperatures discretely.

Table 6-1 Chemical compositions of gas and ash discharged.

Materials composition (%)			
Gas (vol%)*	N <sub>2</sub>	65	
	O <sub>2</sub>	7	
	CO <sub>2</sub>	10	
	SO <sub>2</sub>	0.0024	(24) <sup>‡</sup>
	HCl	0.083	(830) <sup>‡</sup>
	H <sub>2</sub> O	18	
Ash (wt%) <sup>†</sup>	Na <sub>2</sub> O	9.5	
	MgO	1.6	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.2	
	SiO <sub>2</sub>	6.8	
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.84	
	SO <sub>3</sub>	24	
	Cl	12	
	K <sub>2</sub> O	8.7	
	CaO	18	
	TiO <sub>2</sub>	0.89	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.7	
	CuO	0.23	
	ZnO	4.0	
	PbO	6.1	

\* Controlled with flow meter.

<sup>†</sup> Analyzed by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer.

<sup>‡</sup> The number in parenthesis denotes ppm.

試験後に腐食生成物を除去する脱スケールを施して重量を測定し、サンプルの重量減少  $W$  [g] を初期重量  $W_0$  [g] で除して腐食割合とした。雰囲気と灰に曝された面が一様に侵食されたと仮定し、サンプルの初期厚さ  $L_0$  [mm] に腐食割合  $W / W_0$  を乗じて単位面積当たりの減肉量  $L$  [mm] を算出するとともに、試験時間  $T$  [h] で除して腐食速度  $S$  [mm/h] を得た。焼却炉の年間稼働時間を  $1 \text{ year} = 8000 \text{ h}$  と仮定して腐食速度  $S_Y$  [mm/year] を得た。脱スケールは金属材料の高温腐食試験方法通則に準じた<sup>6)</sup>。

コーティング処理では Table 6-2 のごとく STBA24 基材に対して CoNiCrAlY ボンドコートならびに YSZ トップコートを施した。粒子径 26.4  $\mu\text{m}$  のマイクロ粉末をプラズマ溶射するとともに、粒径 3.6  $\mu\text{m}$  の微粒子が 65 vol%分散した粉碎粉をガスフレイム溶射することでトップコートを成膜した。腐食試験後にテストピースを厚み方向に切断し、走査型電子顕微鏡により断面組織を観察するとともに、エネルギー分散型 X 線分析装置（堀場製作所：X-max）により元素分布を可視化した。

Table 6-2 The coating conditions for corrosion tests.

Layer	Sample A	Sample B
Top coat	YSZ, Micro powder 26.4 $\mu\text{m}$ Plasma spraying	YSZ, Micro composite fragments 3.6 $\mu\text{m}$ -65 vol% Gas flame spraying
Bond coat	CoNiCrAlY 15-45 $\mu\text{m}$ Gas flame spraying	CoNiCrAlY 15-45 $\mu\text{m}$ Gas flame spraying
Substrate	STBA24	STBA24



### 6.3 結果と考察

鋼材自体の腐食速度を Table 6-3 に示す。SUS310S の腐食速度は 2.7 mm/y と算出された。ボイラ伝熱管の厚みは数 mm で半分は減肉を想定した予備である。現在の焼却炉環境では長寿命な SUS310S であるが、蒸気温度 540°C のボイラ伝熱管環境では 1 年前後の寿命しかない。STBA24 は 20 倍近く腐食しており 1 月も耐用しないが、コーティングにより耐食性を付与するのであれば安価な STBA24 を選択する方が経済的である。

コーティング処理を施した STBA24 基材に対する腐食試験結果を Fig. 6-3 に示す。マイクロ粉体のプラズマ溶射と微粒子のガスフレーム溶射いずれにおいても、ボンドコートと基材の界面にガスや灰に由来する Cl 成分が僅かに検出されたが、腐食は進行しておらず防食コーティングの顕著な効果が確認できる。トップコートの断面組織を高倍率で比較し Fig. 6-4 に示す。マイクロ粉体のプラズマ溶射と比較して微粒子のフレーム溶射では緻密で均質な皮膜組織が得られており、曝露時間がより長期化すれば腐食挙動に差が現れると考えられる。

Table 6-3 Corrosion rates of the steel substrates.

Substrate	SUS310S	STBA24
Corrosion rate (mm/year)	2.7	53.5

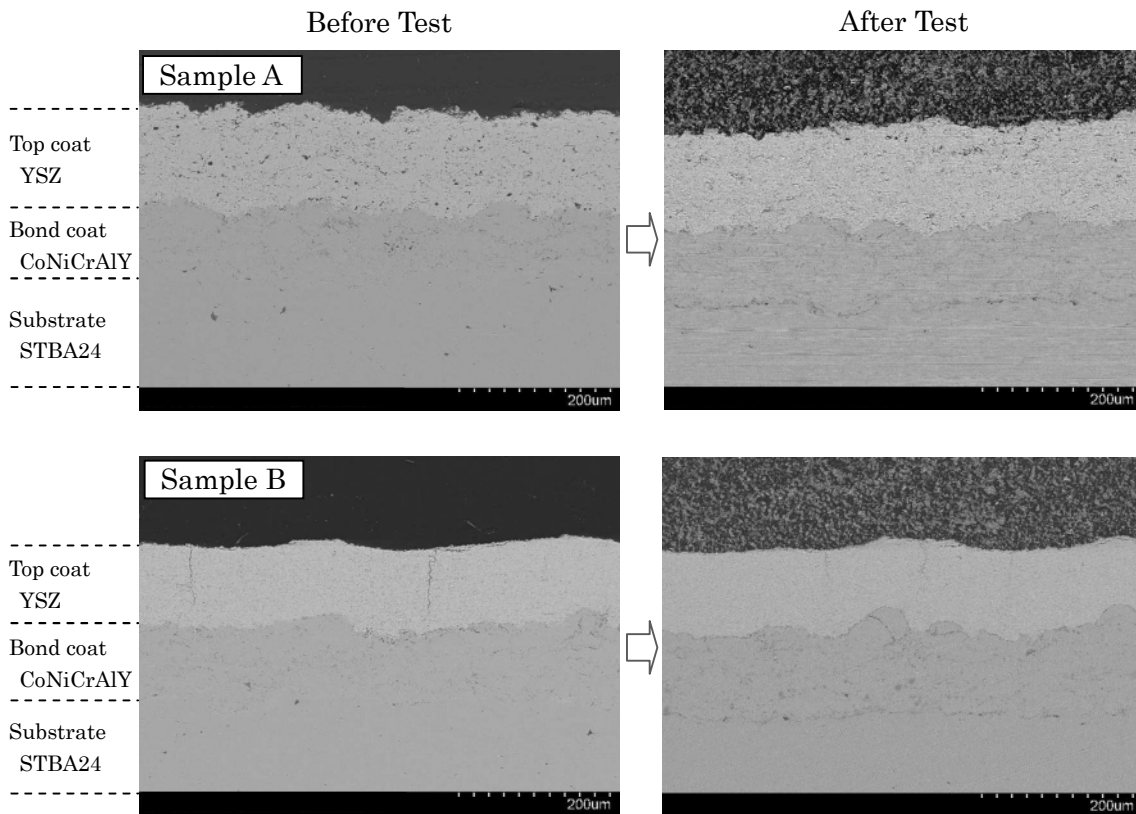


Fig. 6-3 The cross sectional microstructures before and after corrosion tests for sample A and B as described in Table 6-2.

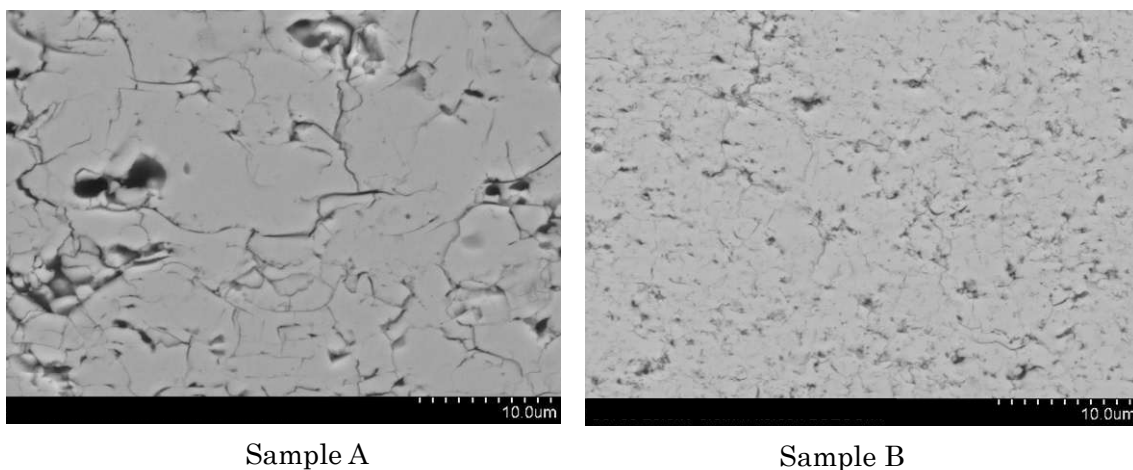


Fig. 6-4 The cross sectional microstructures of YSZ top coats in the sample A and B as described in Table 6-2.

## 6.4 結論

ごみ焼却発電用ボイラの防食コーティングをめざして YSZ 溶射皮膜の耐食性を評価した。発電事業で使用される蒸気温度 540°C の運転を想定し試験環境を設定した。温度差付腐食試験により伝熱管鋼材の耐食性を評価するとともに、コーティング処理の効果を検証し以下の知見が得られた。

- (1) 伝熱鋼管としての寿命は SUS310S が 1 年前後であり STBA24 が 1 月程度であった。いずれも長寿命は期待できないため、防食コーティングにて耐久性を確保するのであれば STBA24 を基材に選定する方が経済的に有利である。
- (2) マイクロ粉体のプラズマ溶射と微粒子のフレイム溶射を比較すると、いずれもボンドコートと基材の界面においてガスや灰に由来する Cl 成分が僅かに検出されたが、腐食は進行しておらず耐久性の向上が認められた。
- (3) YSZ トップコートの断面組織を高倍率で比較したところ、微粒子のフレイム溶射で得られた皮膜はマイクロ粉体のプラズマ溶射の場合と比較して、緻密で均質な組織が得られており長期的な耐久性に勝ると考えられる。

## 参考文献

- 1) JIS Z 2292
- 2) JIS Z 2293
- 3) 持田武信, 田中一幸, 藤吉秀昭: 日本環境衛生センター所報論文集, 23 (1996) 48-59.
- 4) 原田良夫: 材料, 25[278] (1976) 1086-1098.
- 5) 南一彦, 瀬川敦永, 古林通孝, 原田浩希 : 高温腐食試験装置, 特許第 5470170 号.
- 6) JIS Z 2290

## 第7章 総括

ごみ焼却発電の効率は過去数十年にわたり火力発電に比べて低い水準にとどまっている。原因はボイラの伝熱管の高温腐食であり、緻密なセラミックコーティングがこれを解決すると発想した。溶射法では粉末を高温高速の熱流で熔融し部材にスプレーできるため、幅広い材料選択が可能で大面積に対する高速成膜にも有利である。しかしながら、マイクロ粉末を用いた溶射では熔融物が堆積する過程において、皮膜中に空孔や亀裂が必然的に含まれるため、伝熱管を焼却排ガスや灰から完全に保護することが難しい。ナノ微粒子を用いた溶射プロセスも考案されたが、施工に必要な素材量を安定して連続的に溶射装置へ導入するために、特殊な材料調整や高額な装置が必要であり実用性や汎用性に課題があった。本研究では、ナノ微粒子を高濃度に分散したマイクロ樹脂粉末を作製し、従来型の粉末供給機による安定かつ連続的な搬送を可能にすれば、広く普及している既存の溶射システムでの施工が実現し、汎用性の高い微粒子コーティングとして確立できると考えた。

本論文では、微粒子分散型の樹脂粉末を用いる新たな溶射法を提案し、成膜に至る一連のプロセスについて観察し評価するとともに、緻密で均質な組織を得るべくコーティング条件の最適化を進めた。プラズマ溶射およびガスフレーム溶射で成膜試験し当該手法の汎用性を実証するとともに、防食コーティングとして信頼性のある皮膜を完成させる条件を探索した。緻密かつ均質な皮膜の耐食性を評価するべく、ごみ焼却炉の環境を模擬した腐食試験を実施した。得られた結果の要約を以下に示す。

第1章では、背景としてごみ焼却発電の特徴と運転の現状を述べるとともに、さらなる高効率化の実現において課題となるボイラ伝熱管の高温腐食に対して、想定

されるコーティング処理技術について述べた。セラミック耐火物の優れた耐食性に注目するとともに、伝熱の観点から薄く施工した TBC プロセスを取り上げ、ごみ焼却炉での使用を想定して YSZ トップコートの緻密化と均質化を目標に掲げた。

第 2 章では、防食コーティング技術として溶射法の利点を挙げるとともに、欠点を克服する微粒子プロセスについて研究開発の動向を述べた。微粒子分散型の樹脂粉末を用いる新たな溶射法を提案し、広く普及している既存の溶射システムでの施工を実証し、汎用性の高いコーティング手法の確立をめざして、本研究の目的と意義を明らかにした。

第 3 章では、微粒子分散型の樹脂粉末をプラズマ溶射し成膜を試みた。粒径 200 nm の YSZ ナノ微粒子をアクリル樹脂へ均一分散したバルク材を粉砕し、多面体で粒度の揃ったマイクロ粉体を得ることに成功した。粉砕粉は供給機から溶射ガンへ安定かつ連続的に搬送され、高速度カメラによる観察からプラズマフレームへ確実に導入されていた。得られたセラミック皮膜に樹脂の残留は見られず、加熱されたナノ微粒子のみが基材に堆積していた。皮膜組織の大半は緻密でナノ微粒子が十分に焼結しており高硬度であった。成膜速度は他の微粒子溶射で報告される値と比較して優位性を示した。

第 4 章では、粉砕粉のプラズマ溶射における諸因子を制御した。粉砕粉における微粒子の粒径や分散割合をはじめ、プラズマガンから基材への溶射距離と皮膜組織の関係を調べた。粉砕粉において微粒子の分散割合を高めるほど緻密な組織が形成され、溶射ガンを基板に近づけるほど緻密かつ均質な皮膜組織が得られた。溶射距離 50 mm では大面積のコーティング処理を想定しても十分なスプレー領域が得ら

れ、プラズマフレームによるサンプルの熱損傷も生じなかった。粉碎粉に比較的大きな粒径  $3.6\ \mu\text{m}$  の YSZ を体積割合で 65% 分散した場合に最も緻密かつ均質な皮膜が得られた。

第 5 章では、粉碎粉を用いた溶射プロセスの有効性と汎用性を検証した。高品質なセラミック皮膜の形成をめざして、プラズマ溶射で最適とされた粉碎粉と条件を採用しガスフレーム溶射に供した。微粒子がガスフレームの中心に集中して導入され均一に加熱されたため、セラミック皮膜はプラズマ溶射に比べてきめ細かく微細な組織を有し高い硬度を示した。ガスフレーム中における微粒子の飛翔速度は  $730\ \text{m/s}$  でありプラズマ溶射が示す一般的な値の 2 倍以上を示した。微粒子が高い慣性力で基材に衝突し効率的な成膜に寄与したと考えられる。

第 6 章では、緻密かつ均質な YSZ 皮膜の高温耐食性を評価した。ごみ焼却発電用のボイラ伝熱管に対する防食コーティングをめざして、蒸気温度  $540^\circ\text{C}$  の実炉環境を想定した温度差付腐食試験を実施した。YSZ マイクロ粉末をプラズマ溶射した従来型品と、微粒子分散の粉碎粉をガスフレーム溶射した開発品を比較した。いずれもボンドコートと基材の界面においてガスや灰に由来する Cl 成分が僅かに検出されたが、腐食は進行しておらず高い高温耐食性能が確認された。微粒子のフレーム溶射で得られた皮膜はマイクロ粉体のプラズマ溶射の場合と比較して、緻密で均質な皮膜組織が得られており長期的な耐久性に勝ると考えられた。

本研究により、粉碎粉を汎用溶射システムに導入できることが実証され、実用性の高いコーティング手法として確立された。粉碎粉における微粒子の粒径や分散割合をはじめ溶射距離の最適化により、緻密かつ均質で高硬度の皮膜が得られる条件

も整備された。ごみ焼却発電のボイラ伝熱管への防食コーティングを想定した、実炉環境での腐食試験においても良好な耐久性を示した。今後の実用化に向けては実炉フィールドでの耐食性評価をさらに積み重ねていく予定である。当該開発手法は様々な材料系や用途に対応できると予想しており、様々な産業分野で広く活用されることを期待したい。



## 研究業績リスト

### 審査付原著論文

1. Makoto Katsuki, Soshu Kirihara, Hiroki Harada and Kohei Yamase, Process Visualization of Thermal Nanoparticle Spraying Using Micro Composite Fragments, Quarterly Journal of the Japan Welding Society, 35 (2017).
2. Makoto Katsuki, Soshu Kirihara and Hanako Itoh, Microstructural Control of Thermal Nanoparticle Spraying Using Micro Composite Fragments, Journal of Smart Processing, 6[1] (2017) 46-49.
3. Makoto Katsuki, Hiroki Harada and Soshu Kirihara, Introduction of Micro Resin Fragments with Ceramic Nanoparticles into Plasma Flame to Create Fine Coated Layers, Thermal Spray, 1 (2016) 1079-1082.

### 国際会議発表

1. Makoto Katsuki, Soshu Kirihara, Hiroki Harada and Kohei Yamase, Process Visualizations of Thermal Nanoparticles Spraying Using Micro Composite Fragments, The International Symposium on Visualization in Joining & Welding Science through Advanced Measurements and Simulation, 2016/10/17, Osaka.
2. Makoto Katsuki, Hiroki Harada and Soshu Kirihara, Introduction of Micro

Resin Fragments with Ceramic Nanoparticles into Plasma Flame to Create Fine Coated Layers, International Thermal Spray Conference & Exposition, 2016/5/10-12, Shanghai.

## 会議報告

1. 勝木誠, ITSC 2016 国際会議動向報告, 溶接学会誌, 85[7] (2016) 674-675.

## 特許

1. 上原慧, 勝木誠, 伊藤華子, 原田浩希, 溶射材料およびその製造方法、溶射方法並びに溶射製品, 国際出願 PCT/JP2016/051077.
2. 上原慧, 勝木誠, 伊藤華子, 原田浩希, 溶射材料およびその製造方法、溶射方法並びに溶射製品, 特願 2015-37754.
3. 伊藤華子, 勝木誠, 原田浩希, 溶射材料およびその製造方法、溶射方法並びに溶射製品, 特願 2015-37753.
4. 桐原聡秀, 原田浩希, 勝木誠, 溶射材料およびその製造方法、溶射方法並びに溶射製品, 特願 2013-177645.

## 謝辞

本研究を遂行し学位論文をまとめるにあたり、多大なるご指導、ご鞭撻をいただきました大阪大学接合科学研究所 桐原聡秀准教授に深く敬意と感謝の意を表します。

本論文の審査に際し、大阪大学大学院工学研究科環境・エネルギー工学専攻 近藤明教授、大阪大学大学院工学研究科環境・エネルギー工学専攻 下田吉之教授からは有益なご教示とご助言を賜り、深く謝意を表します。

本研究へのご支援、ご助言をいただいた日立造船株式会社の関係各位に深く謝意を表し、厚くお礼申し上げます。清水徹顧問、谷川雅之機能性材料事業推進室長、北側彰一技術研究所長、安田俊彦環境エンジニアリング研究センター長には大阪大学大学院で学ぶ機会を与えていただきました。大阪大学接合科学研究所日立造船先進溶接技術共同研究部門 中谷光良特任准教授には桐原聡秀准教授をご紹介いただき本研究の契機となりました。原田浩希グループ長には研究遂行にあたってのご支援をいただきました。高松伸行氏、伊藤華子氏、山瀬康平氏、棧敷和弥氏には本研究の遂行にあたって多大な助力をいただきました。

プラズマフレーム内の粉碎粉の観察実験に際しまして快く便宜を図っていただきました大阪大学接合科学研究所 田中学教授、研究室の諸氏に謝意を表します。また、当実験に助力をいただいた大阪大学接合科学研究所日立造船先進溶接技術共同研究部門の諸氏に謝意を表します。

最後に日々支え続けてくれた家族に謝意を記します。