

## Cr-Ni 合金溶射用ワイヤー

清 水 要 樹  
山 口 和 久  
榊 孝

### Chromium-Nickel Alloys Spraying Wire

Yojū SHIMIZU  
Kazuhisa YAMAGUCHI  
Takashi SAKAKI

Chromium-Nickel (Cr-Ni) alloy finds uses as sprayed metal coatings because of its relatively high melting point, excellent wear and corrosion resistance. Although Current Cr-Ni alloy has poor workability in itself, recent progress in electrowinning and refining techniques to obtain chromium powder of high purity as well as advanced techniques in powder metallurgy made it possible to obtain this alloy in the form of wires for spraying use. Cr-Ni coatings obtained by spraying process can be widely used to protect parts and structures from corrosion, wear and SCC, since the adherence of these coatings is good with a variety of substrates. Cr-Ni sprayed coatings exhibit a combination of unique and excellent properties to resist corrosion, wear and heat. Therefore, the alloy may be successfully used in chemical engineering industry as economical coatings to protect containers and functional parts in chemical plant, to protect heat exchangers for fuel gases, to avoid damage from  $V_2O_5$ -containing heavy oil and coal slags, etc.

#### 1. 緒 言

溶射は各種材料の表面処理，表面改質としての有効な一手段である。

溶射技術が日本に導入されて既に60年を経るが，当初の溶射技術としては美術工芸品への適用や棧橋などの防錆を目的とした応用が中心であった。しかしながら，近年，材料に要求される機能の多様化が進むにつれて，溶射は耐熱性，耐摩耗性，耐食性など機能を向上させる表面改質技術として注目され，幅広い応用が展開されるに至っている。それに伴って，溶射産業界への新規企業の参入も増加しており，本業界への関心度は日増しに高まって来ている現状である。

これら溶射に用いられる材料としては金属，セラミッ

クスおよび金属とセラミックスを複合化したサーメットがあるが，中でも金属としての Cr-Ni 合金は耐熱性，耐摩耗性，耐食性などと合せて金属の持つ基材との密着性，耐久性に優れていることから注目されている材料である。しかしながら，溶射材，特にフレーム溶射材として用いられる Cr-Ni 合金溶射ワイヤーは比較的高融点材料であること，難加工性であることから製造時の歩留りが低く，工業レベルで製作可能な Cr 含有量としては46%を限度とされていた。

著者らは，Cr 含有量の増加による耐熱性，耐摩耗性，耐食性の向上を狙って，高 Cr-Ni 合金ワイヤーの開発に着手した。

本稿では新規な製法により作製した50%以上の Cr を含有する Cr-Ni 合金溶射用ワイヤー（以下 TOSOH-

CN ワイヤと略す) の特性ならびに溶射被膜特性を中心に紹介する。

## 2. TOSOH-CN ワイヤの特性<sup>1)2)</sup>

### 〔1〕 外 観

TOSOH-CN ワイヤの外観写真を Photo. 1 に示す。これは Cr 含有量が50%のワイヤであり、ワイヤ表面もきわめてなめらかである。

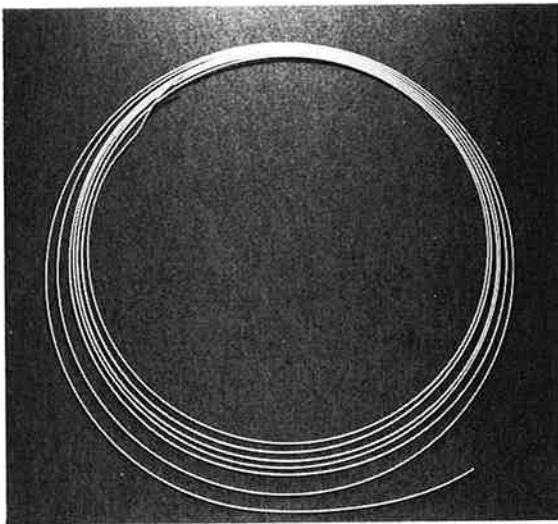


Photo. 1 Outward appearance of TOSOH-CN Wire

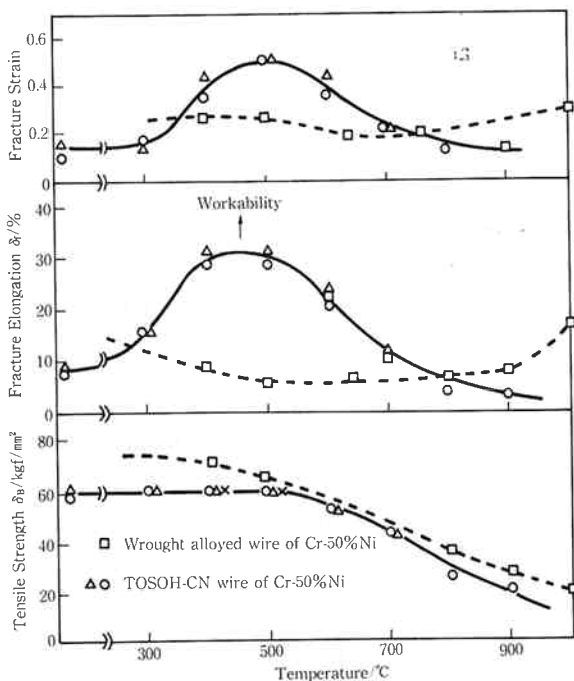


Fig. 1 Plastic working characteristics of wrought alloyed wire of Cr-50% Ni and TOSOH-CN wire of Cr-50% Ni

### 〔2〕 成形加工特性

TOSOH-CN ワイヤと従来法の Cr-Ni 合金ワイヤ (溶製法) の成形加工特性の比較を Fig. 1 に示す。この図は各温度に於ける引張り試験破断時での最大歪値、伸び値および抗張力値を示したものである。従来法の Cr-Ni 合金ワイヤ (溶製法) では伸び性が劣っているのに対し、TOSOH-CN ワイヤでは伸び性に優れ、その伸び率は 500°C という比較的低温側で最大値を示す。

### 〔3〕 金属組織

従来法の Cr-Ni 合金ワイヤ (溶製法) のマイクロ組織写真を Photo. 2-(a) に示す。写真より分るように Cr 含有量が多い硬質  $\alpha$  相と Ni 含有量が多い軟質  $\gamma$  相の 2 相組織を呈している。また、 $\alpha$  相の結晶粒が比較的大きい。この  $\alpha$  相は難加工性の相であり、 $\alpha$  相が大きいくほど線材の成形能に劣るため、工業レベルで製作出来る Cr 含有量の限界は46%である。Cr 含有量が50%以下では、十分な耐食性、高温特性を維持することが出来ず、溶射材料としては最大の課題である。

一方、TOSOH-CN ワイヤは Photo. 2-(b) に示すように  $\alpha$  相の結晶粒径が細かく、均一分散しており、線材の成形能に優れ、50%以上 Cr を含有する Cr-Ni 合金ワイヤでも十分に成形加工が可能である。これらの成形能の差異は以下に示す  $\gamma$  相の組成、 $\alpha$  相の微細化によるものである。

#### (1) $\gamma$ 相 (Ni-rich 相) の優先的塑性加工

・溶製法により作製したワイヤ中の  $\gamma$  相:

Cr 含有量=40~50%

・TOSOH-CN ワイヤ中の  $\gamma$  相:

Cr 含有量=25~30% (変形抵抗小)

#### (2) $\alpha$ 相 (Cr-rich 相) の微細化

・溶製法により作製したワイヤ中の  $\alpha$  相:

粒径=500~1000  $\mu\text{m}$

・TOSOH-CN ワイヤ中の  $\alpha$  相:

粒径<100  $\mu\text{m}$  (変形能向上)

このため Fig. 2 に示すように溶製法では線材化の時に粒界割れ等により成形加工性に劣るが、TOSOH-CN ワイヤでは割れを生じる事なく成形出来るものと考えられる。

### 〔4〕 化学組成

TOSOH-CN ワイヤ (ここで示す線材は Cr-50% Ni) の化学成分を Table 1 に示す。また、比較材として溶製材の化学成分も併せて示す。

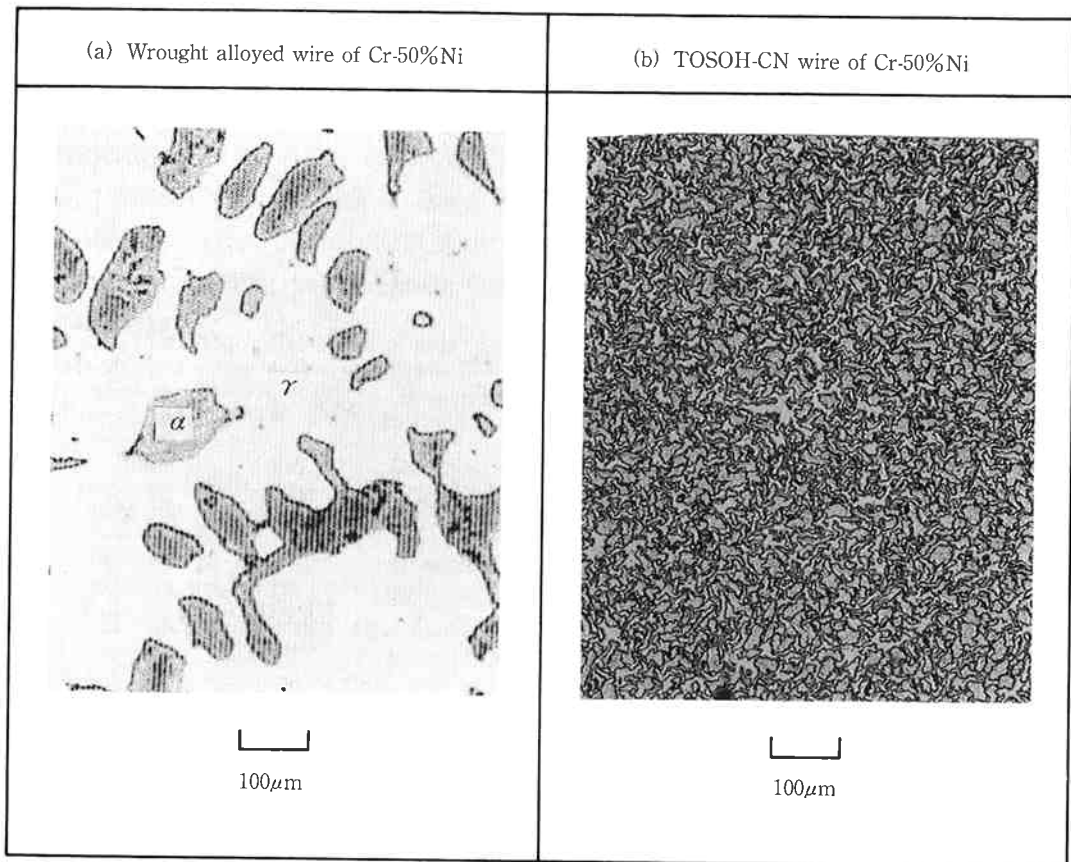


Photo. 2 Microstructure of Cr-50% Ni alloyed wire  $\alpha$ -phase (hard),  $\gamma$ -phase (soft)

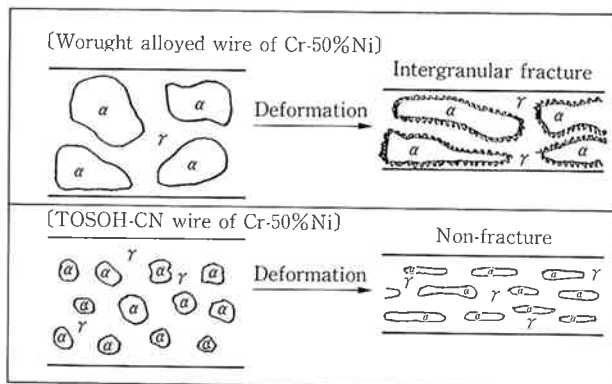


Fig. 2 Schematic diagram of deformation mechanism of Cr-Ni alloyed wire

〔5〕 熱膨張特性

Cr-50% Ni 線材の熱膨張係数の 100°C~1200°C の範囲での温度依存性を Table 2 に示すが、TOSOH-CN ワイヤーおよび従来法の Cr-Ni 合金ワイヤー（溶製法）はほぼ同様な熱膨張係数である。また、Cr-50% Ni 合金の熱膨張係数は純 Cr (600°C での値：9.0) と純 Ni (600°C での値：15.5) のほぼ中間の値であり、Fe 基材の熱膨張係数と同程度の値であるため、一般に実施される Fe 基材への溶射には好適である。

3. TOSOH-CN ワイヤー溶射被膜の特性

〔1〕 溶射法

TOSOH-CN ワイヤーの溶射は一般にフレーム溶射法が用いられる。このフレーム溶線溶射の特徴としては、以下の項目が挙げられる。

- ・溶射作業費が安価
- ・溶射処理速度が速い

Table 1 Chemical analysis of Cr-50% Ni alloyed wire

Element (mass%)	TOSOH-CN wire of Cr-50% Ni	Wrought alloyed wire of Cr-50% Ni
Cr	49.5	47.24
Ni	50.3	51.1
Fe	0.046	1.0
Ti	-	0.5
C	0.026	0.057
S	0.001	-
O	0.030	0.012
N	0.005	0.085
H	-	0.0029

Table 2 Thermal expansion constant of Cr-50% Ni alloyed wire at temperature between 100°C and 1200°C

Temp./°C	TOSOH-CN wire of Cr-50% Ni / $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	Wrought alloyed wire of Cr-50% Ni / $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
100	7.85	7.53
200	9.82	10.33
300	11.17	12.07
400	11.89	13.12
500	12.54	13.89
600	13.01	14.26
700	13.75	15.13
800	14.27	15.41
900	14.87	15.15
1000	15.71	15.43
1100	17.76	17.85
1200	18.77	18.23

- ・溶射層の基材との密着性が大きい
- ・溶射材料（線材）の取扱が容易

次に、フレイム溶射の概略図を Fig. 3 に示す。熱源としては、酸素と可燃性ガス（アセチレン、プロパン）を用いる。そして、燃焼炎の中に TOSOH-CN ワイヤを挿入して溶融させ、それを圧搾空気によって素材に吹き付け、被膜を形成せしめるものである。

TOSOH-CN ワイヤはフレイム溶射法以外にアーク溶射法ならびにプラズマ溶射法にも適用可能である。

〔2〕 溶射被膜層の特性

TOSOH-CN ワイヤをアセチレン・酸素ガスでフ

レイム溶射した層の各特性を Table 3 に示す。比較材として従来法の Cr-Ni 合金ワイヤ（溶製法）のフレイム溶射およびプラズマ粉末溶射層を併せて示す。

TOSOH-CN ワイヤ溶射被膜表面は微細で、硬度も比較的高く、密着性も良好であり、比較材に比べて優れている。

次に、TOSOH-CN ワイヤ溶射層の断面マイクロ写真を Photo. 3 に示す。写真より非常に組織が微細で、

Table 3 Physical properties of sprayed coating

Physical properties	TOSOH-CN wire (Flame spraying)	Wrought alloyed wire (Flame spraying)	powder (Plasma spraying)
Roughness	fine	fine	rough
Color of surface	dark gray	dark gray	light gray
Hardness (Hv)	250~350	160~180	160~250
Thermal expansion ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	7.8~12.5	8.4~12.9	7.85~30.7
Adherence	○	○	△

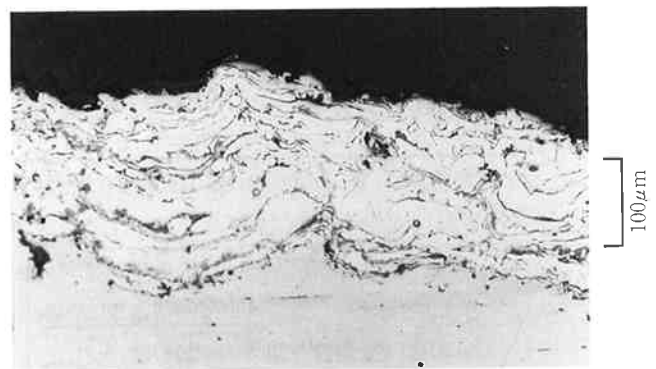


Photo. 3 Sectional microstructure of flame sprayed coating (Cr-50% Ni)

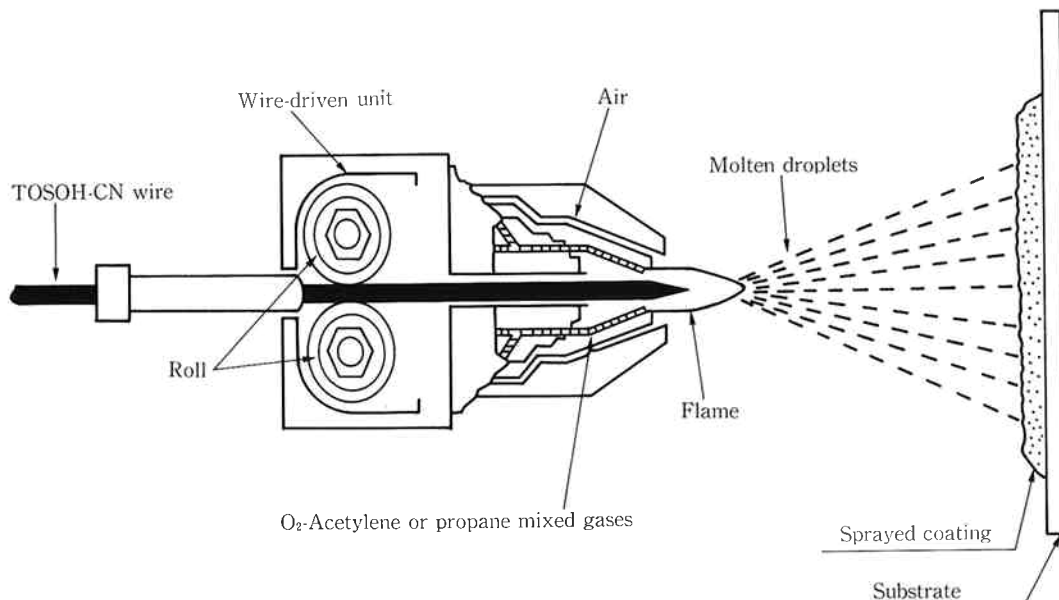


Fig. 3 Outward of flame sprayed installation

基材との密着性も優れている事が分る。

〔3〕 溶射被膜層の耐食性

主として各種酸、アルカリ溶液、高温酸化性ガスならびに高温腐食環境下での耐食性を以下に示す。

(1) 各種溶液での腐食試験

各種酸、アルカリ溶液中での耐食性結果を Table 4 に示すが、TOSOH-CN ワイヤー溶射層は各種酸、アルカリ溶液に対し安定であり、優れた耐食性を有する。

(2) 高温ガス腐食試験

酸化性ガス雰囲気中において Cr 含有量を種々変化させた TOSOH-CN ワイヤー溶射層の加熱サイクルによる重量変化を Fig. 4 に示す。Cr 含有量が50%以上になると重量変化が軽減され、表面に形成される保護被膜の

Table 4 Corrosion resistance of sprayed coating of Cr-50% Ni to various chemical reagents

Conditions		Corrosion rate (mm/year)		
Solution	Temp.	Cr-50% Ni	Hastelloy C	SUS304
3% HF+17% HNO <sub>3</sub>	50°C	0.006	0.5	460
8% HCl	R. T.	0.03	0.1	36.0
48% NaOH	180°C	0.02	0.05	24.0

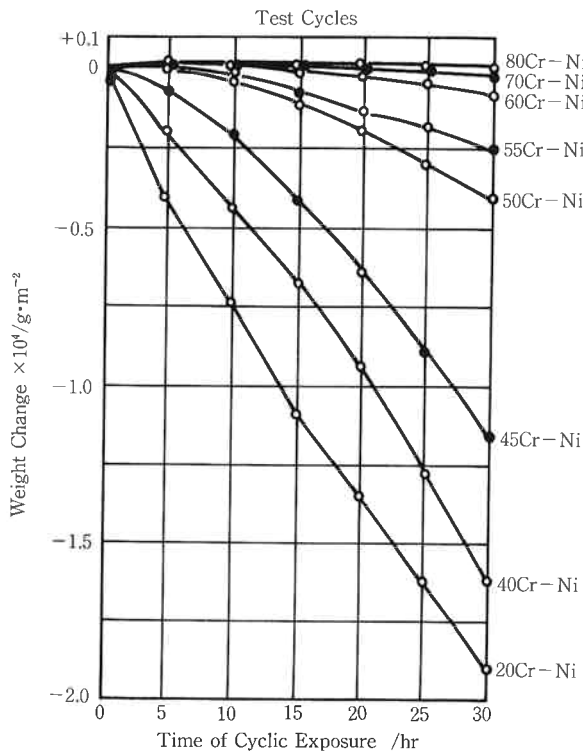


Fig. 4 Weight change of heat cycled Cr-50% Ni sprayed coatings exposed in sulfur-containing fuel gases

安定性が増してくる。

4. 実プラントの実操業試験

(1) アルカリ苛性プラント<sup>3)4)</sup>

○隔膜法苛性ソーダ濃縮缶への Cr-50% Ni 合金溶射効果

・雰囲気：140°C, 48%隔膜苛性ソーダ溶液+食塩スラリー

流速=1~2 m/sec

・材料：炭素鋼/Ni ライニング

・損傷状態：エロージョンコロージョン

TOSOH-CN ワイヤー溶射の防食効果を Fig. 5 に示す。現在使用している Ni ライニング材の腐食速度は 140 μm/year と大きいのが、TOSOH-CN ワイヤー溶射加工する事により腐食速度は 20 μm/year に軽減され、優れた防食効果が発揮される事が明かとなった。

(2) 発電プラント<sup>5)</sup>

○ボイラーチューブへの Cr-50% Ni 合金溶射効果

・雰囲気：石炭重油燃焼ガス (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> 等) ~1300°C

・材料：炭素鋼 (STBA22 相当)

・損傷状態：高温硫化腐食によるボイラーチューブの減肉および摩耗

溶射加工による損傷防止状態の写真を Photo. 4 に示す。本溶射加工を施してから2年以上になるが、溶射被

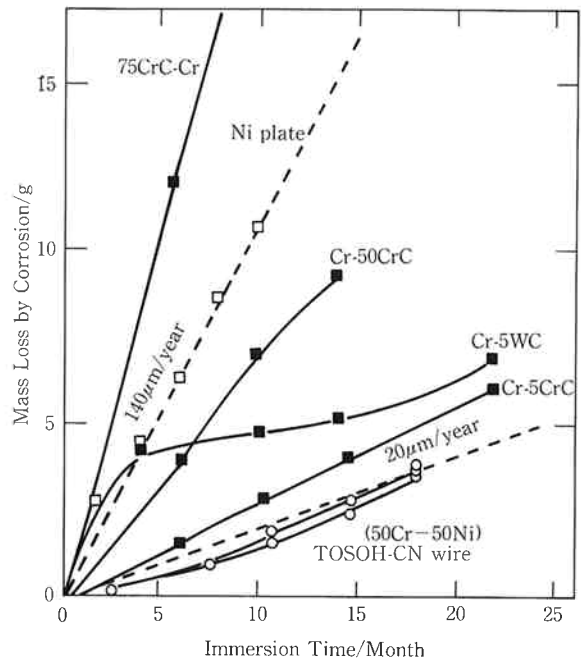


Fig. 5 Corrosion behaviour of Cr-50% Ni sprayed coating in field test (413 K, 48% NaOH)

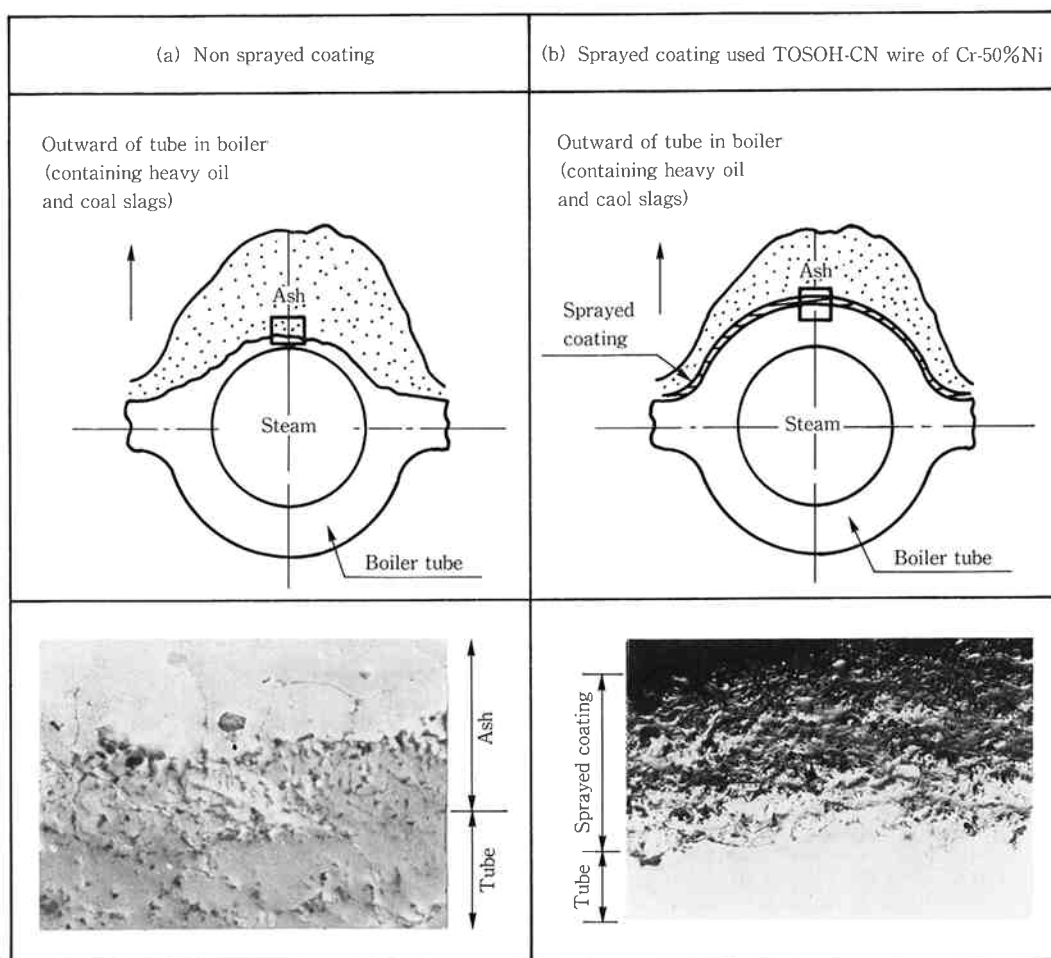


Photo. 4 The cross-sectional microstructure of (a) non-sprayed coating and (b) sprayed coating used TOSOH-CN wire of Cr-50% Ni

膜の変化や剥離はなく、ボイラーチューブも健全である。

## 5. TOSOH-CN ワイヤー溶射の用途分野

### (1) 高温材料分野

- ・ 発電プラントのボイラーチューブ
- ・ ゴミ焼却炉 (バーナー火口等)
- ・ セラミックス焼成炉
- ・ アルカリ溶融炉
- ・ 石油精製プラント (反応チューブ等)

### (2) 耐食材料分野

- ・ アルカリ製造プラント
- ・ 酸洗槽
- ・ 廃液処理装置
- ・ 有機合成プラント

## 6. ま と め

- 1) TOSOH-CN ワイヤーは  $\alpha$  相の結晶粒径が細かく、

成形加工性に優れ、50%以上 Cr を含有する合金ワイヤの成形加工も可能である。

- 2) TOSOH-CN ワイヤー溶射は各種腐食性環境下で格段に優れた耐食性を示す。

特に水溶液環境では酸化性酸、有機酸および高温アルカリ、また高温環境では各種ガス、各種溶融塩に耐える。

- 3) TOSOH-CN ワイヤー溶射の適用分野としてはケミカルプラントをはじめとする耐食性分野、特にアルカリ製造プラント、酸洗浄槽、廃液処理装置、有機合成プラント等に有用な材料である。また、高温、耐熱材料分野では発電プラントのボイラーチューブ、ゴミ焼却炉、セラミックス焼成炉、アルカリ溶融炉、石油精製プラント、熱分解炉等で良好な耐食性が期待される。

最後に本研究に於いて特に高 Cr-Ni 合金線材の成形加工性に関して、試験および有用な知見を頂いた広島大学工学部 大森正信教授に厚く御礼申し上げます。

また、溶射加工に関し、施工ならびに多大な御助言を頂いたカンメタエンジニアリング(株) 植野軍二社長殿に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1)大森正信；“第123回塑性加工シンポジウム”，(1989.10月)
- 2)原田泰典，大森正信，沖田智樹；“日本金属学会秋

- 期大会講演予稿集”，(1989.9月)
- 3)榊 孝，清水要樹；“腐食防食討論会春期大会講演予稿集”，(1988.5月)
- 4)清水要樹，榊 孝；“日本金属学会秋期大会講演予稿集”，(1988.11月)
- 5)清水要樹，榊 孝；“腐食防食討論会秋期大会講演予稿集”，(1989.10月)



著 者  
 氏名 清 水 要 樹  
 Yoju SHIMIZU  
 入社 昭和49年3月15日  
 所属 研究本部  
 化学研究所  
 第五研究室



著 者  
 氏名 山 口 和 久  
 Kazuhisa YAMAGUCHI  
 入社 平成元年4月1日  
 所属 研究本部  
 化学研究所  
 第五研究室



著 者  
 氏名 榊 孝  
 Takashi SAKAKI  
 入社 昭和49年4月1日  
 所属 研究本部  
 化学研究所  
 第五研究室  
 主任研究員