

JAERI-M

6 1 2 7

高温ガス炉用材料のセラミックコーティング

1975年5月

伊丹 宏治・村岡 進・野村 末雄

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問合せは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

高温ガス炉用材料のセラミックコーティング

日本原子力研究所大洗研究所材料試験炉部

伊丹 宏治, 村岡 進, 野村 末雄⁺

(1975年4月21日受理)

OGL-1, 多目的高温ガス炉用材料の高温時における“くつき”を防止する目的で、セラミック溶射の技術的検討を行なってきたが、本報告は技術調査結果のうち、セラミック溶射の設計、施工に当って特に重要な下記事項についてまとめたものである。

- (i) 溶射材の諸性質
- (ii) 施工技術と問題点
- (iii) 検査法
- (iv) 溶射層の諸性質

+ 現在日本原子力研究所東海研究所燃料工学部

JAERI-M 6127

Ceramic Coating of HTGR Materials

Hiroharu ITAMI, Susumu MURAOKA, Sueo NOMURA*

Division of JMTR Projects, Oarai, JAERI

(Received April 21, 1975)

Information obtained of the flame plated coating for heat-resistant alloys of OGL-1 or HTGR is presented in both design and method; the purpose of ceramic coatings is to prevent adhesion between the mating surfaces.

- (1) Characteristics of the coating,
- (2) procedure and the problems involved,
- (3) nondestructive test,
- (4) properties of the coating.

* Division of Nuclear Fuel Research, Tokai, JAERI

目 次

1	まえがき	1
2	溶射材料	1
3	溶射方法	3
3 - 1	概要	3
3 - 2	溶射施工手順	4
4	溶射皮膜の検査法	4
5	溶射技術と問題点	5
5 - 1	基材形状	5
5 - 2	溶射角度	5
5 - 3	予熱と表面温度	5
5 - 4	溶射距離	6
5 - 5	厚さ	6
6	溶射層の諸性質	7
6 - 1	耐酸化性	7
6 - 2	耐凝着性	7
6 - 3	耐摩擦摩耗性	7
6 - 4	耐熱衝撃性	8
6 - 5	照射効果	8
7	参考文献	9

1 まえがき

材料試験炉に設置を予定している OGL-1 高温ガスループ（冷却材 He, 最高使用圧力 3.0 kg/cm², 炉内部試料出口の混合ガス温度 1000°C）の設計製作上の一の問題点は、高温部における金属部材の接触に伴なう凝着（Adhesion）⁽¹⁾をどのようにして防止するかである。OGL-1 の場合には、炉内部分に使用するスペーサ部分、熱膨脹吸収機構として使うスライドジョイントの摺動面などにセラミック溶射膜を採用する方針で、数多くの R&D 試験を原研一川重で共同して行ない大きな成果をあげている。^{(1),(2)}

本報告は、主として OGL-1 で使用するセラミック溶射に関する技術調査資料をまとめたものである。

調査の方針は、i) He 中、800°C 以上の高温に耐えるもの。ii) 施行方法等が既に確立されているものを対象に下記項目を中心に調査を行なった。

- (i) 溶射材の諸性質
- (ii) 施工技術と問題点
- (iii) 検査法
- (iv) 溶射層の諸性質

2 溶射材料

OGL-1 用高温部材の両立性（くっつき）に関する実験結果⁽¹⁾から、対象となる溶射材料としては、主としてセラミックス材料に調査の重点をおき、金属材料の場合は耐熱金属と下地溶射材料に限定した。

溶射材料の選定に当っては、使用環境、基材および溶射材料の諸性質、基材との密着性などを十分考慮して最適なものを選ばなければならない。

溶射材料の諸性質については次の諸点に留意しなければならない。

- (i) 組成：Al₂O₃, ZrO₂ 等温度により結晶構造および熱膨脹係数の変化するものは、一般的には不適となる。止むを得ず採用する場合には、使用温度に十分注意しなければならない。
- (ii) 融点：高温強度、"くっつき"、蒸発性の目安となると共に、施工の難易の目安ともなる。
- (iii) 硬さ：耐摩耗性の目安となる。硬度は溶射施工直後と、高温状態で長く放置された場合では、その数値が異なる。
- (iv) 比重：施工条件、密着性、耐摩耗性の目安となる。
- (v) 気孔率：溶射法による皮膜には必ず気孔が存在する。気孔率は耐酸化性、機械的性質、熱的諸性質、密着性を決める重要な因子となる。気孔率を制御することは使用条件に適合させる一つの方法ともなる。

1 まえがき

材料試験炉に設置を予定している OGL-1 高温ガスループ（冷却材 He, 最高使用圧力 30 kg/cm², 炉内部試料出口の混合ガス温度 1000°C）の設計製作上的一つの問題点は、高温部における金属部材の接触に伴なう凝着（Adhesion）⁽¹⁾をどのようにして防止するかである。OGL-1 の場合には、炉内部分に使用するスペーサ部分、熱膨脹吸収機構として使うスライドジョイントの摺動面などにセラミック溶射膜を採用する方針で、数多くの R & D 試験を原研一川重で共同して行ない大きな成果をあげている。^{(1),(2)}

本報告は、主として OGL-1 で使用するセラミック溶射に関する技術調査資料をまとめたものである。

調査の方針は、i) He 中, 800°C 以上の高温に耐えるもの。ii) 施行方法等が既に確立されているものを対象に下記項目を中心に調査を行なった。

- (i) 溶射材の諸性質
- (ii) 施工技術と問題点
- (iii) 検査法
- (iv) 溶射層の諸性質

2 溶 射 材 料

OGL-1 用高温部材の両立性（くっつき）に関する実験結果⁽¹⁾から、対象となる溶射材料としては、主としてセラミックス材料に調査の重点をおき、金属材料の場合は耐熱金属と下地溶射材料に限定した。

溶射材料の選定に当っては、使用環境、基材および溶射材料の諸性質、基材との密着性などを十分考慮して最適なものを選ばなければならない。

溶射材料の諸性質については次の諸点に留意しなければならない。

- (i) 組成：Al₂O₃, ZrO₂ 等温度により結晶構造および熱膨脹係数の変化するものは、一般的には不適となる。止むを得ず採用する場合には、使用温度に十分注意しなければならない。
- (ii) 融点：高温強度，“くっつき”，蒸発性の目安となると共に、施工の難易の目安ともなる。
- (iii) 硬さ：耐摩耗性の目安となる。硬度は溶射施工直後と、高温状態で長く放置された場合では、その数値が異なる。
- (iv) 比重：施工条件、密着性、耐摩耗性の目安となる。
- (v) 気孔率：溶射法による皮膜には必ず気孔が存在する。気孔率は耐酸化性、機械的性質、熱的諸性質、密着性を決める重要な因子となる。気孔率を制御することは使用条件に適合させる一つの方法ともなる。

- (vi) 密着性：寿命の目安となる。
- (vii) 粒径：溶射効率、溶射層の性能の目安となる。
- (viii) 照射効果：炉内で使用する場合、使用の可否、寿命などを決める重要な因子となる。

現在、耐熱、断熱を目的として数多くの溶射材料が開発され市販され、それぞれ用途に応じて使用されている。これら材料の詳細については、溶射装置メーカーなどからカタログ及び Bulletin に紹介されており活用できる。

代表的な溶射材料の諸性質が Table 1 に示してある。又 OGL-1 の開発試験のため、候補材料としてあげた Al_2O_3 、 ZrO_2 、Ni-Al (ニッケルアルミナイト) 等の諸性質について以下に簡単に述べる。

Al_2O_3

アルミナは高融点で熱伝導性が低く、さらに白色であるため熱吸収度が低いなどの理由から耐熱、断熱性のよい皮膜が得られる。アルミナは又加熱一冷却の条件によって異なった結晶形が生ずるので注意しなければならない。一般的には低温および高温で安定な $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ を用いる。硬度は非常に高く、摩擦係数が小さく、耐摩耗性としてもすぐれた性質を有する。しかしながら硬度が高いため、研削仕上げが難しい。

耐エロージョンを高めるために 2.5% TiO_2 を添加すると緻密な溶射層となり、剥離、耐クラック性も改善される。密着力は軟鋼素地に対し 70 kg/cm^2 程度で、層間密着力は約 350 kg/cm^2 程度である。密着力は Mo 或は Ni-Cr 系合金の下地溶射によって向上させることができる。

ZrO_2

ジルコニアはアルミナよりも融点が高く、熱伝導度が著しく低いので、耐熱、断熱性がよく、すぐれた耐摩耗性も有している。アルミナと同様、温度履歴に伴ない相変態をおこし、それに伴なう体積変化がクラック発生の原因となるため、Ca, Mg, Hf, Yなどの安定剤を添加した等軸晶系の安定 ZrO_2 を用いるのが普通である。

アルミナよりも融点は高いが、熱伝導度が低いため熱衝撃性はアルミナに比べて劣る。

硬さはアルミナよりも低いので、仕上研削は容易である。ただし密着力の低いのが難点で、適当な下地溶射を併用して使う必要がある。

Ni-Al (ニッケルアルミナイト)

アルミ粒子を核としてその周りをニッケルで包んだ様になっている。溶射時に溶射焰中および被加工物へ飛散中に Ni-Al 間で発熱反応がおこり、緻密な気孔の少ない皮膜ができる。以下その特長は次の通りである。

- (i) 発熱反応によって金属間皮膜をつくる。ただし加工時に異常な温度上昇を与えるようなことはない。
- (ii) 下地溶射材として多くの素材と強く結合する。
- (iii) 気孔の少ない皮膜をつくる。

- (IV) 酸化や熱衝撃に強く、高温においても皮膜強さが変わらない。
- (V) 耐摩耗性がある。
- (VI) 他の粉末と混合させてサーメット皮膜が得られる。密着力は軟鋼の場合、 210 kg/cm^2 以上で、仕上げ研削性もよく、超硬バイトできれいに仕上げられる。

熱衝撃性や密着性がよいので、アルミナやジルコニアと適当な配合比で混合し、自己結合サーメット材料として用い、これによって得られる皮膜は、クラックや剥離にかなり強くなり、断熱性の良い皮膜を得ることができる。

Cr₃C₂

種々の割合のニッケルクロム合金が添加された炭化クロム皮膜は、約800°Cまでの高温においてすぐれた耐摩耗性を有する。15%のニッケルクロム合金が添加された炭化クロムは、高温あるいは腐食雰囲気において耐摩耗性皮膜として使用され、25%ニッケルクロムを添加したもののは、高温での機械的、熱的衝撃に対し、よりすぐれた皮膜が得られる。

3 溶射方法

3-1 概要

金属およびセラミックスの各種皮膜施工法については溶射便覧⁽³⁾、Metallizing Handbook⁽⁴⁾など詳細に記載されているが、Table 2にその概略が示してある。

溶射法には、プラズマ、火炎、爆発溶射法の3種類がある。3者の比較がTable 3に示してある。

これら3つの施工法の皮膜特性を支配する基本的なことは、溶融する粒子の粘度、熱伝導度、比熱、基材の熱伝導度、供給する粒子の粒径、溶射ノズルと被溶射材との間の距離によってきまる。

火炎溶射法で密度の高い皮膜層を得る方法としては、Ni-NiO、Ni-ZrO₂のように金属を添加するとよい。

プラズマ溶射法は基本的には火炎粉末溶射法と同じであるが、より高温の溶射温度が得られるので、高融点材料を分解することなしに溶射することができる。この場合中性又は還元性雰囲気で溶射することが望ましい。

いずれにしても、これらの溶射法で作られた皮膜は有孔性である。この欠点を補なう方法として後で述べるガラス質のSiO₂を添加する方法もある。又皮膜を厚くする方法もあるが、この方法では重量が増加するのみならず、密着力が低下する原因となるので、最適条件は実験によって決定しなければならない。

- (IV) 酸化や熱衝撃に強く、高温においても皮膜強さが変わらない。
- (V) 耐摩耗性がある。
- (VI) 他の粉末と混合させてサーメット皮膜が得られる。密着力は軟鋼の場合、 210 kg/cm^2 以上で、仕上げ研削性もよく、超硬バイトできれいに仕上げられる。

熱衝撃性や密着性がよいので、アルミナやジルコニアと適当な配合比で混合し、自己結合サーメット材料として用い、これによって得られる皮膜は、クラックや剥離にかなり強くなり、断熱性の良い皮膜を得ることができる。

Cr₃C₂

種々の割合のニッケルクロム合金が添加された炭化クロム皮膜は、約 800°Cまでの高温においてすぐれた耐摩耗性を有する。15%のニッケルクロム合金が添加された炭化クロムは、高温あるいは腐食雰囲気において耐摩耗性皮膜として使用され、25%ニッケルクロムを添加したもののは、高温での機械的、熱的衝撃に対し、よりすぐれた皮膜が得られる。

3 溶射方法

3-1 概要

金属およびセラミックスの各種皮膜施工法については溶射便覧⁽³⁾、Metallizing Handbook⁽⁴⁾など詳細に記載されているが、Table 2 にその概略が示してある。

溶射法には、プラズマ、火炎、爆発溶射法の3種類がある。3者の比較がTable 3 に示してある。

これら3つの施工法の皮膜特性を支配する基本的なことは、溶融する粒子の粘度、熱伝導度、比熱、基材の熱伝導度、供給する粒子の粒径、溶射ノズルと被溶射材との間の距離によってきまる。

火炎溶射法で密度の高い皮膜層を得る方法としては、Ni-NiO、Ni-ZrO₂ のように金属を添加するとよい。

プラズマ溶射法は基本的には火炎粉末溶射法と同じであるが、より高温の溶射温度が得られるので、高融点材料を分解することなしに溶射することができる。この場合中性又は還元性雰囲気で溶射することが望ましい。

いずれにしても、これらの溶射法で作られた皮膜は有孔性である。この欠点を補なう方法として後で述べるガラス質の SiO₂ を添加する方法もある。又皮膜を厚くする方法もあるが、この方法では重量が増加するのみならず、密着力が低下する原因となるので、最適条件は実験によって決定しなければならない。

3-2 溶射施工手順

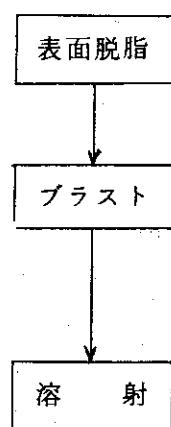
溶射法による施工は通常次の様な手順で行なわれる。

- (i) 前処理
- (ii) 下地溶射 (Undercoating)
- (iii) 仕上溶射 (Overcoating)
- (iv) 研削仕上げ

前処理

溶射による皮膜層は基材と単に機械的、物理的なかみつきで密着しているので、基材の前処理による表面状態がその後の溶射膜の耐剥離性や耐熱衝撃性にも大きな影響をおよぼす。一般的に行なわれる前処理は次の手順で行なわれる。

溶剤洗滌、アルカリ洗滌のほか、エマルジョン洗滌、電解洗滌などがあるが、普通はトリクレン、パークレンなどが広く用いられている。



粗面にし、表面積を増すと共に、粒子がくい込み易い様にする。

珪砂、アルミナ、カーボランダム、スチルグリットなどが用いられるが、粒子は角ばった形状のものがよい。ブラストの他ローレット掛けや、ミヅ切りなどを併用すると密着力の向上が一層期待できる。

グラファイトに溶射する場合は、ブラストができないので、バイト仕上だけで粗く加工し、ペーパなどで粗面化してやる。

4 溶射皮膜の検査法

溶射皮膜の品質、信頼性を保証する適切な検査方法、特に非破壊検査技術は未だ確立されていないのが実情のようである。NASA関係では相当の技術が開発され確立されているものと思われる。

JISでは鉄鋼製品へのメタライジングの一部について規格されている。

セラミック系皮膜のうち、焼付によるガラスタイルセラミックコーティングの試験方法については、JIS-R-4204(1963)が規定されている。

規定されている試験項目は次の5つである。

- (i) 酸化試験 (ii) 热衝撃試験 (iii) 密着度試験 (iv) 加熱後の密着度試験 (v) 热衝撃後の密着度試験。

3-2 溶射施工手順

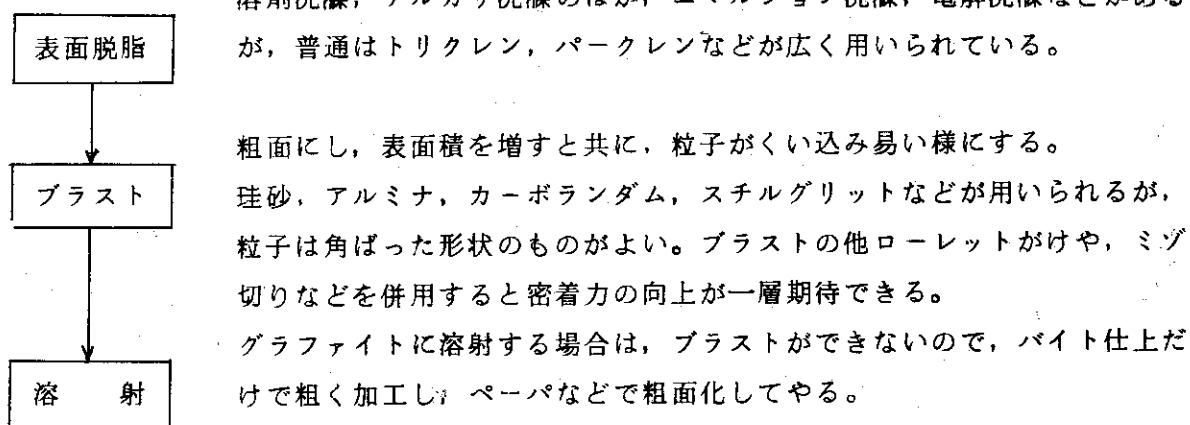
溶射法による施工は通常次の様な手順で行なわれる。

- (i) 前処理
- (ii) 下地溶射 (Undercoating)
- (iii) 仕上溶射 (Overcoating)
- (iv) 研削仕上げ

前処理

溶射による皮膜層は基材と単に機械的、物理的なまつつきで密着しているので、基材の前処理による表面状態がその後の溶射膜の耐剥離性や耐熱衝撃性にも大きな影響をおよぼす。一般的に行なわれる前処理は次の手順で行なわれる。

溶剤洗滌、アルカリ洗滌のほか、エマルジョン洗滌、電解洗滌などがあるが、普通はトリクレン、パークレンなどが広く用いられている。



4 溶射皮膜の検査法

溶射皮膜の品質、信頼性を保証する適切な検査方法、特に非破壊検査技術は未だ確立されていないのが実情のようである。NASA関係では相当の技術が開発され確立されているものと思われる。

JISでは鉄鋼製品へのメタライジングの一部について規格されている。

セラミック系皮膜のうち、焼付によるガラスタイルセラミックコーティングの試験方法については、JIS-R-4204(1963)が規定されている。

規定されている試験項目は次の5つである。

- (i) 酸化試験 (ii) 熱衝撃試験 (iii) 密着度試験 (iv) 加熱後の密着度試験 (v) 熱衝撃後の密着度試験。

5 溶射技術と問題点

溶射を行なうに際して一番重要なことは、溶射皮膜の品質とその健全性である。前に述べたように現状では品質を保証する有効な非破壊検査法がなく、また溶射皮膜の試験方法についても再現性があり、信頼のおけるものがないのが実情である。従って要求される性能を満足し、使用中に問題が生じないようにするためにには、施工管理を十分行なわなければならない。

電流、ガス流量、粉末供給量などの条件は、一定に保持することは可能であるが、溶射ガンを手にして作業する場合は、溶射距離、ガンの移動速度、表面温度、溶射角度などは、制御が不十分となり易くなる。施工にあたって特に留意すべき点は次の通りである。

5-1 基材形状

溶射すべき物体の形状は密着性に大きな影響を与えるので、施工前に十分検討し、形状加工を行なわなければならない。特に端面は熱の拡散が不連続となるので応力が集中し易く、剥離が生じ易くなるので注意しなければならない。又鋭角部も溶射が困難なので、面とりとか、小さなR加工を行なわなければならない。

Fig. 1に具体的な加工例を示す。

5-2 溶射角度

溶射角度は基材面と直角になるように行なう。製品の形状制限などからなかなか直角を確保することが困難な場合が多い。このような場合、最小限 45° 以上ないと十分な皮膜が得難い。溶射中、溶射した粒子は高速で基材に衝突し、これによって粒子は拡散扁平化され付着エネルギーを得る。このために溶射角度はできるだけ直角になるようにし、粒子のぬれをよくして、接触角を小さくすれば基材との密着性が良くなる。

我々が行なったHastelloy-Xへの ZrO_2 のプラズマ溶射の実験⁽⁵⁾では、 $45^{\circ} \sim 90^{\circ}$ の範囲では、密着力に対して有意な差が見られなかった。

5-3 予熱と表面温度

予熱は溶射焰を表面に軽く当てて、水分や塵などを除去すると共に、基材温度をあげ溶射粒子の冷却収縮時に過度の応力が働くないようにする。予熱にあたっては基材の材質、形状、熱膨脹係数、熱伝導率などを考慮して決定しなければならないが、一般的には $90 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度である。表面温度については常にチェックしなければならない。過度にあげると、溶射皮膜にクラック、剥離などが生ずるので注意しなければならない。そのため施工時には、表面温度計で常にチェックしながら作業を行なうことが必要である。

一般にセラミック自体の熱膨脹率は低く、金属のような熱膨脹係数の大きい基材上の溶射皮膜は、基材との熱膨脹差を気孔を含む堆積層によって吸收緩和する能力をもっている。したがって気孔率の少ないほど溶射皮膜の厚みに制約をうけ、耐熱衝撃性が低下する。この気孔率は予熱温度によって左右され、一般には予熱温度が高くなる程気孔率は低下することが知られて

いる。

Fig. 2 は Al_2O_3 溶射皮膜の密度比（気孔率）と予熱温度との関係を示したものである⁽⁶⁾。このように予熱温度でもって気孔率を制御することは溶射皮膜を使用条件に適合させる一つの方法でもある。

5—4. 溶射距離

溶射距離は表面温度とも関連してくるので各材料に適した距離をとらなければならない。この距離は、材料の粒度、比重などによって変るが、一般的には $50 \sim 130 \text{ m}/\text{m}$ 位である。距離が近いと溶射効率は上るが、表面温度が高くなり剥離をおこしたりする。また遠くすると効率が低くなり密着力も弱くなるので適正範囲で施工する必要がある。Fig. 3 は Al_2O_3 の溶射距離と密着力の関係を示したもので⁽⁶⁾、 Al_2O_3 を SUS 27 および Cu に溶射する時下地溶射したもの、しないものそれぞれについて溶射距離と密着力の関係をもとめたものである。SUS 27 の場合、下地溶射の効果がみられると同時に、溶射距離は $75 \sim 125 \text{ m}/\text{m}$ の範囲で安定した高い密着力が得られる。我々が行なった Hastelloy-X への ZrO_2 のプラズマ溶射の実験⁽⁵⁾でも同様の結果を得ている。

5—5 厚さ

溶射皮膜の厚さは使用条件によって決められるが、余り厚くするとクラック、剥離などを生じ易いので注意しなければならない。特にセラミックの場合はあまり厚くすることは出来ない。溶射法はその施工上、或る程度ラップさせて行なわざるを得ないので表面が不均一となり易く、調整しなければならない。

一度の溶射では $0.1 \sim 0.15 \text{ m}/\text{m}$ 程度の厚さなので、所要の厚さにするには何回か施工を繰り返すことになる。したがって厚みむらが出来易いので、寸法測定は必ず数ヶ所について行なわなければならない。

又一旦表面が冷却すると密着性が低下するので、前処理から仕上溶射まで連続して行なう必要がある。

以上溶射に当って留意しなければならない事項について簡単に述べてきたが、実際の施工に当っては、予め使用する溶射材および基材の性質、使用条件などを十分検討し、基礎的実験を実施した上で最適施工条件を決め施工しなければ、目的にかなった溶射膜を得ることは困難である。

6 溶射層の諸性質

溶射皮膜の一般的な性質としては化学的、機械的、熱的、電気的、光学的な諸性質に分類される。これら諸性質のうち工学的に重要な性質として問題となるのは、前三者である。これら諸性質のうち、OGL-1の開発試験で検討項目となつた事項について簡単にふれる。

6-1 酸化

近年セラミックおよび耐熱材料の溶射技術の著しい進歩は、主として宇宙開発によるところが大きい。この分野での開発研究の主たる目的は、構造材料の高温における耐酸化性の改善にある。セラミック溶射皮膜は一般的に多孔質であるので、酸化を完全に妨止し得ないが、その効果は大きい。

SS41に80Ni-20Cr合金および80Ni-20Al合金を下地溶射し、その上に Al_2O_3 および ZrO_2 を溶射したものを1000°Cで酸化試験した結果⁽⁶⁾がFig. 4に示してある。この図から溶射によって耐酸化性が改善されることが判る。又下地溶射材によって耐酸化性は大巾に変る。この図で下地溶射材に80Ni-20Crを用いて Al_2O_3 および ZrO_2 を溶射したものは著しく耐酸化性が良くなることを示している。

気孔率を下げる目的で Al_2O_3 に若干量に SiO_2 を添加し、気孔率の低い皮膜を作り耐酸化性を改善するのも一つの方法でFig. 5にその例⁽⁷⁾を示す。

6-2 凝着性

OGL-1のような高温構造物の大きな問題点の一つは、金属同志が接触する恐れのある部分が、高温使用時に接触し、凝着の結果その機能を損なうことである。

He雰囲気中、1000°C、100hrsの凝着試験の例がTable 4⁽⁸⁾に示してある。 Al_2O_3 、 ZrO_2 は1000°Cの高温では凝着防止には有効であるが、 Cr_2O_3 は1000°Cにおいては凝着防止に対しては期待出来ない。

6-3 耐摩耗性

金属およびセラミックなどの耐摩耗性は、使用温度、雰囲気、相対する材料の物性、試験の方法などによって異なるのが通例である。

Fig. 6, 7⁽⁹⁾は、空気中におけるCr-Cr、Ni-Ni、 Al_2O_3 - Al_2O_3 の摩擦係数を求めた例で、金属同志の場合は或る温度を境にして摩擦係数が急変するが、 Al_2O_3 の場合は比較的安定した挙動を示す。

OGL-1のスライドジョイント開発試験結果⁽²⁾がFig. 8に示してある。He雰囲気中では、Hastelloy-X同志の摩擦係数は、500°Cを境にして温度の低い側では低下し、高温側では増大する傾向がみられる。他方Hastelloy-Xと ZrO_2 溶射したHastelloy-X同志では、700°Cまではほぼ一定した摩擦係数を示すが、これより高温側では低下することを示している。又Fig. 9, 10はHe雰囲気中800°Cの温度条件で金属同志および、セラミック

溶射材同志の摩擦係数に対する摩擦距離との関係を調べたものである。⁽¹⁰⁾これらの結果から明らかなように、高温においては、セラミック溶射は摩擦に対して非常に効果的である。

セラミック材およびサーメット材の摩耗量は次式で表わされる。⁽¹¹⁾

$$W = \mu / R \times D$$

比専で μ は摩擦係数、 D は熱拡散係数、 R は耐熱応力で次式でもって表わされる。

$$R = \sigma (1 - \gamma) / E \alpha$$

σ は短時間引張強さ、 γ はボアソン比、 E はヤング率 α は熱膨脹係数である。

上式から最も望ましいセラミック材料は、摩擦係数が小さく、熱膨脹係数、ボアソン比、ヤング率が共に小さくかつ、引張り強さおよび熱拡散係数の大なるものである。

6-4 耐熱衝撃性

一般にセラミックの熱膨脹係数は金属に比較して小さいため、金属にセラミックを溶射し、高温雰囲気で使用すると熱応力により、溶射皮膜にクラックの発生する場合がある。これを防止するために下地溶射の材質、厚さ、セラミック皮膜の密度などを十分検討し、適正な施工を行わなければならない。Table 5 は銅基材上に下地溶射皮膜の厚み、 Al_2O_3 溶射皮膜の密度を変え、一端を水冷し、溶射皮膜側を酸素ープロパントーチ（口径：7φ）で連続8時間繰返し12回加熱する熱衝撃試験を行った例である。⁽⁶⁾ 又 S S 4 1 の丸棒円筒面に下地溶射皮膜の材質を変えた Al_2O_3 および ZrO_2 溶射皮膜を高周波加熱を用いて、 $700^{\circ}\text{C} \rightarrow$ 水冷の熱衝撃試験の例が Table 6 に示してある。⁽⁶⁾

これらの結果から熱衝撃に対して下地溶射の材質、厚さおよびセラミック皮膜の密度が重要なとなる。

6-5 照射効果

セラミック溶射皮膜を施した部品を原子炉内で使用する場合、速中性子による放射線損傷を十分考慮しなければならない。溶射皮膜の性能を支配する工学的に重要な化学的、機械的、熱的な諸性質に与える放射線損傷については余り調べられていない。

Al_2O_3 の場合、 100°C 以下ではスウェーリング、粒界の分離などの放射線損傷は見られないが、 $570^{\circ}\text{C} \sim 1070^{\circ}\text{C}$ では損傷が著しく、約 1100°C では thermal annealing 効果により、損傷は低下し、 1230°C 以上では、又増大すると言われている。⁽¹²⁾

Fig. 11 は Al_2O_3 の速中性子による体積変化を、Fig. 12 は熱伝導度の変化を示している。⁽¹³⁾

Al_2O_3 皮溶射膜を炉内で使用する場合、放射線損傷による体積膨脹による剥離、或は熱伝導度の低下による、耐熱衝撃性の劣化などが予想されるので十分注意しなければならない。

7 参考文献

- (1) 村岡 進, 伊丹宏治, 野村末雄: 高温ガス炉用耐熱材料の両立性(第1報),
JAERI-M-6088
- (2) 伊丹宏治, 村岡 進(JAERI), 喜多 清, 清重正典, 村瀬宏一, 上野桂滋, 川畠嘉信,
小畠清和, 塚田哲夫(川崎重工) : スライド・ジョイントの開発研究(1)~(3)
日本原子力学会(昭和50年年会)
- (3) 日本溶射協会編: 溶射便覧 日刊工業新聞
- (4) H. S. Ingham and A. P. Shepard: Meteco Metallizing Handbook Vol. I~III
Metallizing Engineering Co.
- (5) 川重技研: OGL-1用材料の開発試験 中間報告(第2報)
- (6) 朝日直達, 玉村建雄, 根本 正: 金属材料, 11, №3 45~50 1971
- (7) 長坂秀雄: 表面技術ガイドブック(金属第38巻6号1968別冊付録) p.20 1968
- (8) 野村末雄, 藤村理人, 伊丹宏治, 山本克宗, 村岡 進, 喜多 清: International
Nickel Power Conference Paper №15, Kyoto JAPAN 1972
- (9) K. P. Zeman, W. K. Young, L. F. Coffin, Jr. "Friction and Wear of
Refractory Compounds" APEX-625 (1959)
- (10) J. C. Grebetg : The unlubricated friction and wear behavior of
structural materials in helium at 800°C GA-8697, 1968
- (11) G. A. Freund : Material for Control Rod Drive Mechanism p. 136,
1963. Rowman and Littlefield INC. N.Y.
- (12) G. W. Keiholtz, R. E. Moore, H. E. Robertson
"Effects of fast neutrons on polycrystalline Al_2O_3 and other
electrical insulators at temperatures from 60° to 1230°C
ORNL-4678 (1971)
- (13) W. H. Reichelt, C. E. Backus, A. J. Patrick and W. A. Raoken
"Effect of fast neutron irradiation on ceramics and ceramic-metal
seals LA-DC-12734 (1971)

Table 1 Properties and Characteristics of Flame Plated Coatings
(Metal Progress Jan. 1965)

項目	種類	WC+	WC+	WC+	WC+ + 4.0% TiO ₂	6.0% Al ₂ O ₃	2.5% WC + 5% Ni + mixed W-Cr Carbide	8.0% Cr ₃ C ₂ + 2.0% NiCr	7.0% Cr ₃ C ₂ + 3.0% NiCr	8.0% Cr ₃ C ₂ + 2.0% Al ₂ O ₃	9.9% Al ₂ O ₃
融点 (°C)	> 1260	> 1260	> 1260	1840				~1400	~1400		2030
硬度	1300 (* (VHN))	1150(VHN) 75(RC)	1050 (VHN)	950 (VHN)	1075 (VHN)	700 (VHN)	625 (VHN)	925 (VHN)	1100 (VHN)		
比重	4.2	1.32	1.32	3.5~3.6	1.01	6.5				3.5	
熱膨脹係數 $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	8.1 (21~540°C)		8.46(21~ ~540°C)		8.28(21~ 760°C)	1152 (21~980°C)				6.84 (21~1000°C)	
熱伝導率 kcal/mhrc	5.5(90°C) 7.9(260°C)	5.5(90°C) 7.9(260°C)	5.5(90°C) 7.9(260°C)		4.6(90°C) 4.2(260°C)					1.8(90°C) 1.3(260°C)	
弾性係数 10^4kg/mm^2	2.17	2.17	2.17	0.77	1.19	1.26	2.17	0.56		0.84	
接着着力 kg/mm^2	17.5	17.5	17.5	6.3	14.0	12.6	12.6	6.5		7.0	
気孔率 (%)	0.25~0.50	0.25~0.50	0.25~0.50	0.5~1	0.5~2	0.25~1	0.25~1	0.5~1	0.5~1	0.5~1	

*) VHN 300g荷重

Table 1 Continude

項目	種類 Al ₂ Q ₃	9.8% ZrQ ₃	9.5% ZrQ ₃ +2.5%TiQ ₃	96.5%Al ₂ Q ₃ +2.5%TiQ ₃	83% Cr ₂ Q ₃	9.2%WC+ 8%Co	6.5%ZrQ ₃ + 3.4%SiQ ₃	MoSi ₂
融点 (℃)	1980	2480	~2038	~2038	1650	1900(Knoop)	1400~1800(Knoop)	1870
硬 度 比	9.0(±2%) 2000(Knoop)	8.0(±2%) 1000(Knoop)			4.8*			
熱膨脹係数 $10^{-4}/^{\circ}\text{C}$	3.6			9.6(20~1235°C) 7.1(30~1200°C) 7.3(30~1480°C)	7.4(21~ 1093°C)	9.0 6.4(20~ 1100°C)	6.4(20~ 1100°C)	5.1(0~ 1500°C)
熱伝導率 kcal/mhr °C	2.52(500°C) 2.356 (538~1093°C)	0.992(200°C)	2.356 (538°C~1093°C)		2.23			3.19(371°C) 2.75(684°C) 2.73(800~823°C)
彈性率 kg/mm ²	4200 ~ 4620							
付着力 kg/mm ²	0.42~0.7	0.42~20			0.7~2.5		0.5以下	
氣孔率	8~12	0.99			約 4			
出典	付着力; 金屬 6.8.3.15 耐熱材料ハンドブック	同左	同左	同左	金屬 6.8.3.15 * プラズマ噴射 皮膜密着試験	同左	同左	Reactor Materials

Table 2 Metallizing and Ceramic Coating Techniques

	名 称	被 覆 方 法	特 徵	備 考
メタリックコーティング	拡 散 法	熱拡散 化合物を作る。	基材に金属を拡散させ耐熱性の固溶体、	
	溶融 メッキ法	メッキ	溶融金属中に浸漬メッキを施す。 メキより密着性が優れておりピンホールも少ないが、合金層を形成する時は注意が必要がある。耐熱温度は300～500°Cが限界。	
セラミックコーティング	溶 射 法	溶 射	金属粉末をフレーム、スプレー又はプラズマジェットで溶融し噴射する。	高融点のRefractory metalの 溶射が可能で、密着力、耐熱、耐摩耗性 が優れている。
	グラスタイルセラミックコート法 セラミック・メタルコーティング法	焼 付	ガラス質のうわぐすりを焼きつける。 ガラス粉末と金属粉末の混合物からなるうわぐすりを焼きつける。	600～1000°Cの耐熱、耐食、急熱冷却 に強い。
溶 射 法	フレームスプレコーティング法 プラズマスプレコーティング法	溶 射	セラミックス(主として酸化物)を酸素アセチレン炎で溶融し噴射する。 セラミック(主として炭化物、高融点の酸化物)をプラズマジェットで溶融し噴射する。	セラミックスの高融点の耐火、断熱、耐摩耗性良好、8～12%の気孔率
	ペーパプレーティング シリューションセラミックコーティング	化 学 的 蒸 着 分 解 付 着	金属塩の化学反応により、金属、炭化物、酸化物、珪化物を析出させ被覆する。 金属塩を熱分解させ酸化物として付着させる。	耐熱度各種あり、小型の基材に応用される。 $\text{Mo} + \text{SiC} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{MoSi} + \text{HC}$
セラミック	セラミック	塗 布	耐火物粉末を結合剤とともにに塗布して硬化させる。	皮膜の肌が平滑、多孔質、ナイフで傷がつく程度の硬さ。 耐熱各種あり、現場の大形装置に適する。

Table 3 Comparison of flame plating techniques

名 称	原 理	特 性		特 徵	
		温 度	粉未飛行速度	利 点	欠 点
Oxy fuel spray processes 火炎溶射法	酸素アセチレン炎等で溶射物を溶融の上圧縮空気で吹きつける。	1650°C { 2770°C	~50m/sec	最も簡単かつ高能率、溶射面積も広い。	高融点の溶射粉末の施行ができない。 気孔率、密着度が他に出へる。
Plasma arc spraying プラズマ溶射法	特殊アーケットーチを用いアルゴンガスなどのガスによりアーケトを強制冷却し、熱ビンチ効果によりアーケ温度をあげ、溶射物を高温プラズマガスにより溶解し、アルゴンガスで吹きつける。	3000°C { 15.00°C	12.0m/sec { 14.0m/sec	高融点材料の溶射に適している。溶射に伴う材料の酸化が進めて少ない。	騒音を伴う品質の均一化が困難。
Detonation Flame Spray 爆発溶射法	酸素アセチレンガスを点火爆発させ、溶射物を溶解し同時に爆発ガス流によって吹きつける。	3300°C	2.950m/sec { 7.60m/sec	溶射膜の気孔率、密着力等の性能がすぐれている。	特殊加工法で速かく操作を行う。 大型素材、複雑な形状の部分への加工が困難

Table 4 Adhesion Test between metal and Ceramic Coating material⁽⁸⁾

Material 母材	Coating		Note 備考	Material 母材	Coating		Note 備考
Hastelloy X	無し No Coating		Adhered くっつく " " "	Cr ₃ C ₂	Plas	Without ボンド 無し Bond	Detached 剥離 " " " 脱落
	FCS	Without ボンド 無し Bond				43F 43F ボンド Bond	
		43F 43F ボンド Bond					
		Without ボンド 無し Bond					
		43F 43F ボンド Bond					
	Plas	Without ボンド 無し Bond		Inconel 601 インコネル 601	No Coating 無し		Adhered くっつく " " " "
		43F 43F ボンド Bond					
		Without ボンド 無し Bond					
		43F 43F ボンド Bond					
		Without ボンド 無し Bond	Detached Crack 剥離・割れ " " " "				
Al ₂ O ₃	FCS	43F 43F ボンド Bond		Hastelloy X ハスティロイ X	Ni-Al系 U.C coating		
		Without ボンド 無し Bond	" "		Mo系 U.C		
	Plas	43F 43F ボンド Bond	" "		500°C, 7h Preoxidation 900°C, 30h 900°C, 30h		Adhered くっつく
		Without ボンド 無し Bond	" "				

※ × 10⁻⁴ mg/cm²

Temperature

試験条件 温度 1000 ± 5°C

Test Condition Atmosphere

雰囲気 He 30 cc/mm

Time

時間 100 hrs

Table 5 Thermal Shock Test for Al_2O_3 Coating

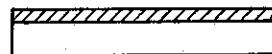
基材	中間層の厚み (mm) (80Ni-20Cr)	Al_2O_3 溶射層 厚み (mm)	Al_2O_3 溶射層 密 度	結 果
銅 (5 10 mm)	0	0.3		剝離
	0.1			
	0.2			剝離
	0.3			剝離
			80%	
			84%	
			86%	
			91%	剝離

Table 6 Thermal Shock Test for Al_2O_3 and ZrO_2 Coatings

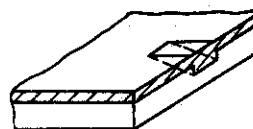
溶射材	中間層材質	剝離発生回数
Al_2O_3 層	なし	230
	80Ni-20Cr	600
	80Ni-20Al	1,000回異常なし
	[70%(Ni-Al)+ Al_2O_3]	1,000回異常なし
ZrO_2 層	なし	130
	80Ni-20Cr	650
	80Ni-20Al	1,000回異常なし
	[65%(Ni-Al)+ ZrO_2]	1,000回異常なし

悪い例

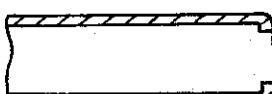
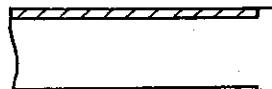
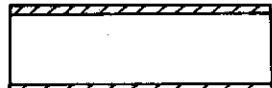
平面溶射



良い例



外周面溶射



内周面溶射

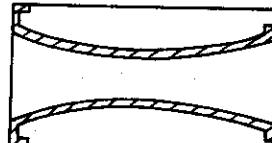
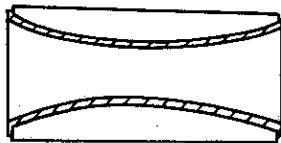
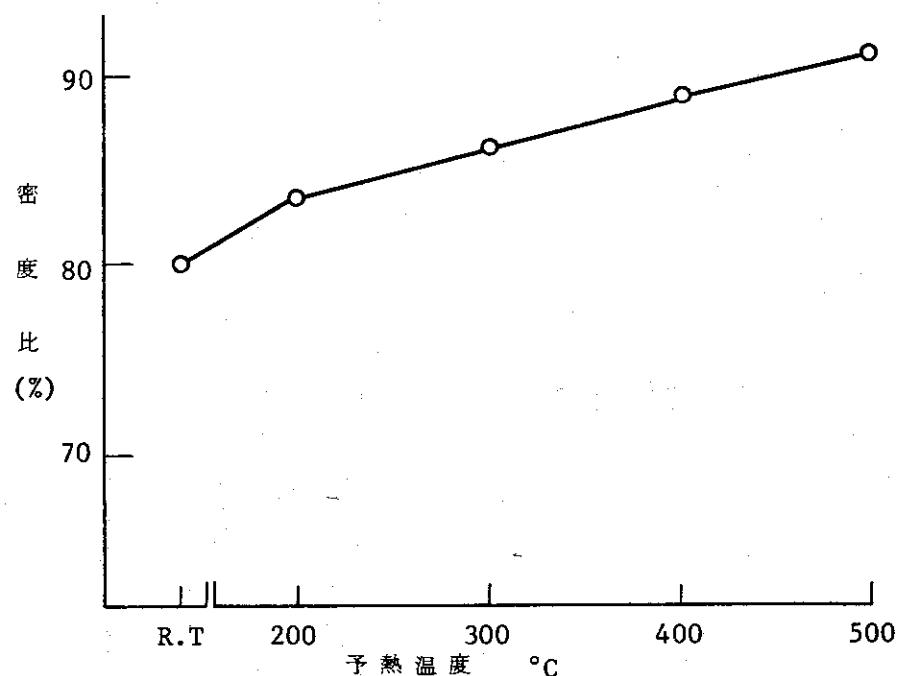
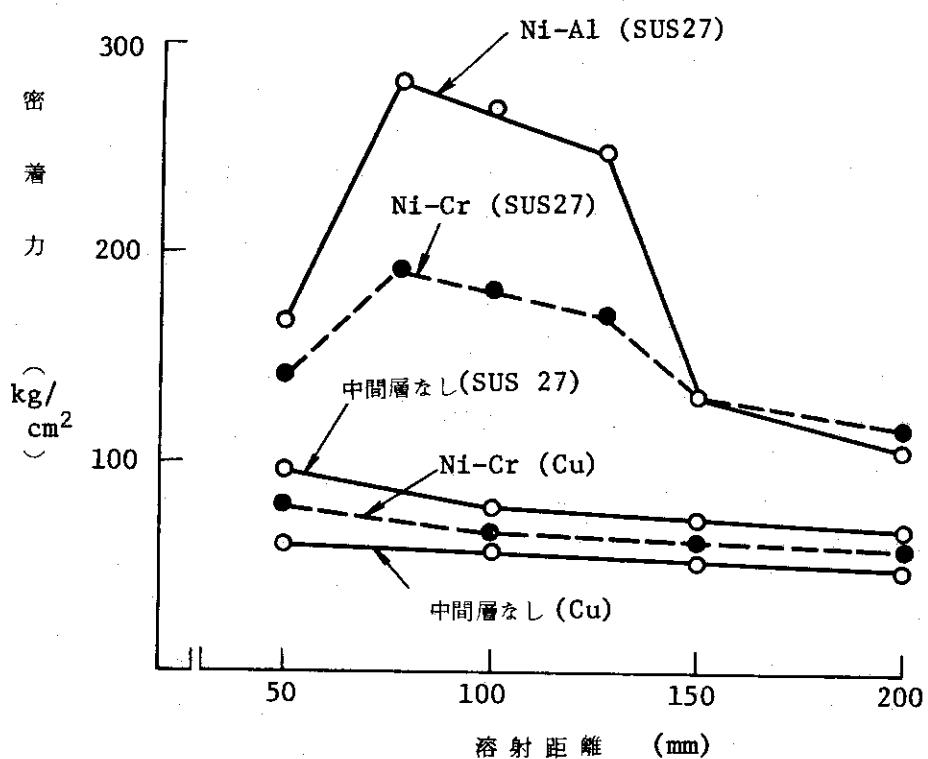


Fig. 1 Surface Preparation for Substrate (4)

Fig. 2 Density of Al_2O_3 coating⁽⁶⁾Fig. 3 Bond Strength of Al_2O_3 coating⁽⁶⁾

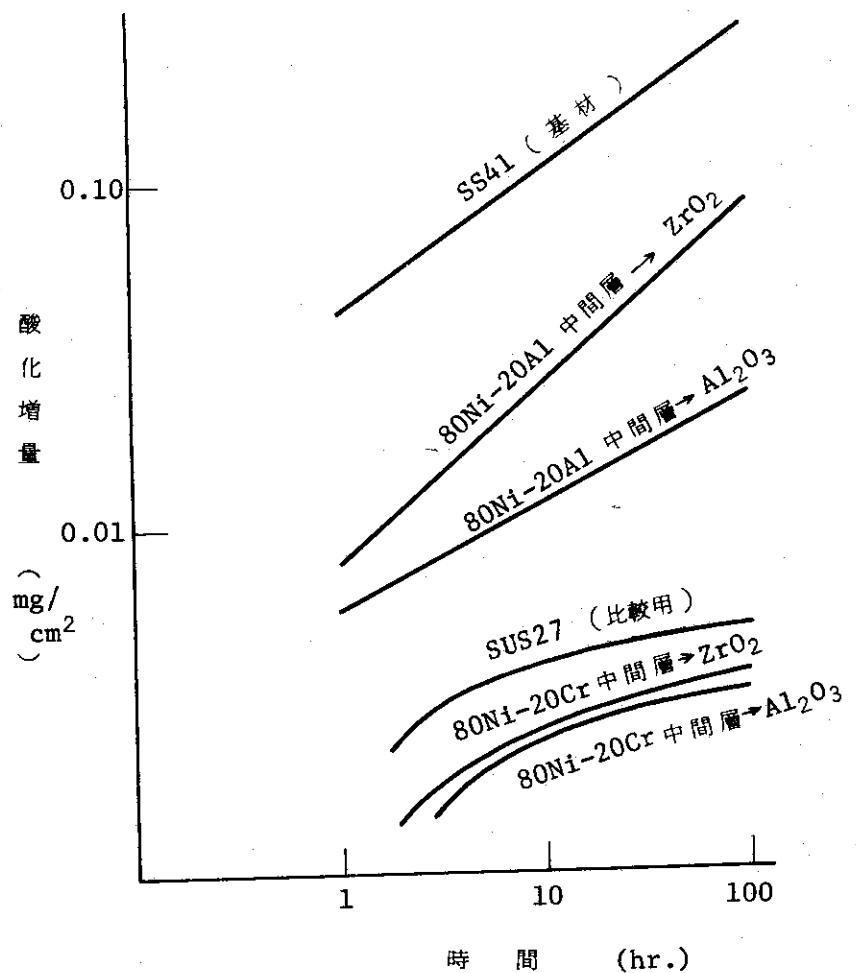
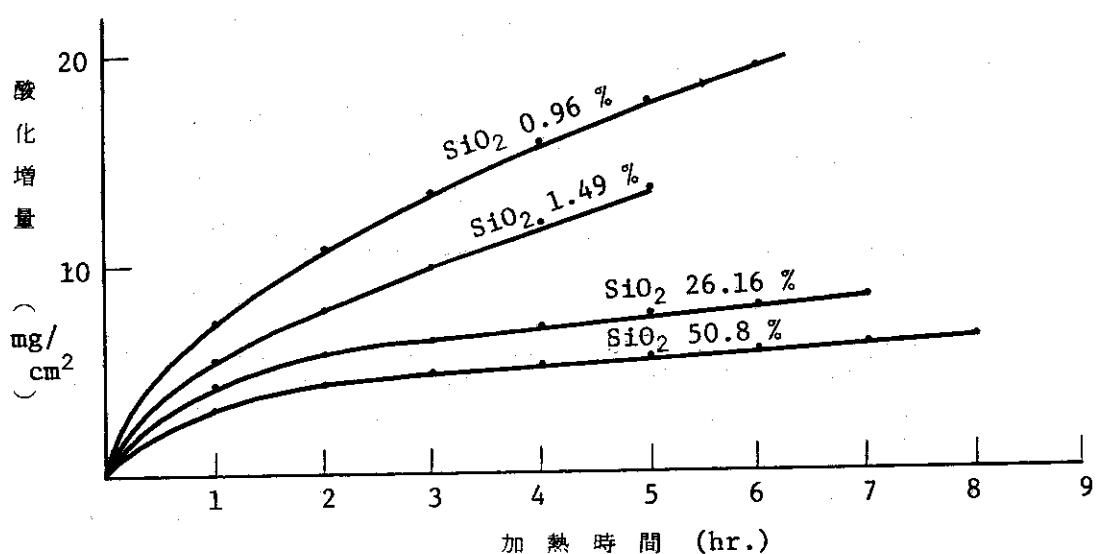


Fig. 4 Oxidation of ceramic coated SS41 at 1000°C

Fig. 5 Effect of SiO₂ on the oxidation of Al₂O₃ coated⁽⁷⁾

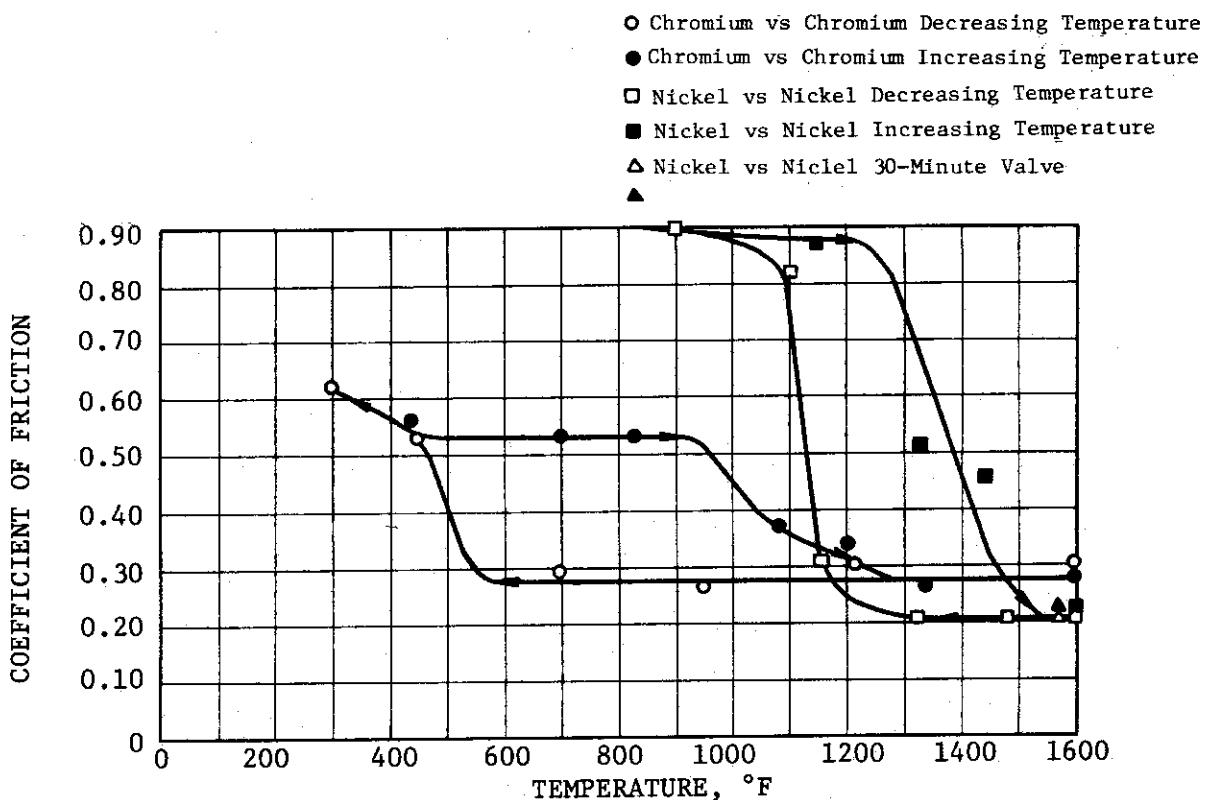


Fig. 6 Effect of temperature on the coefficient of friction for various metals.⁽⁹⁾ (Load: 4.14 lb. Speed 0.3 in./sec)

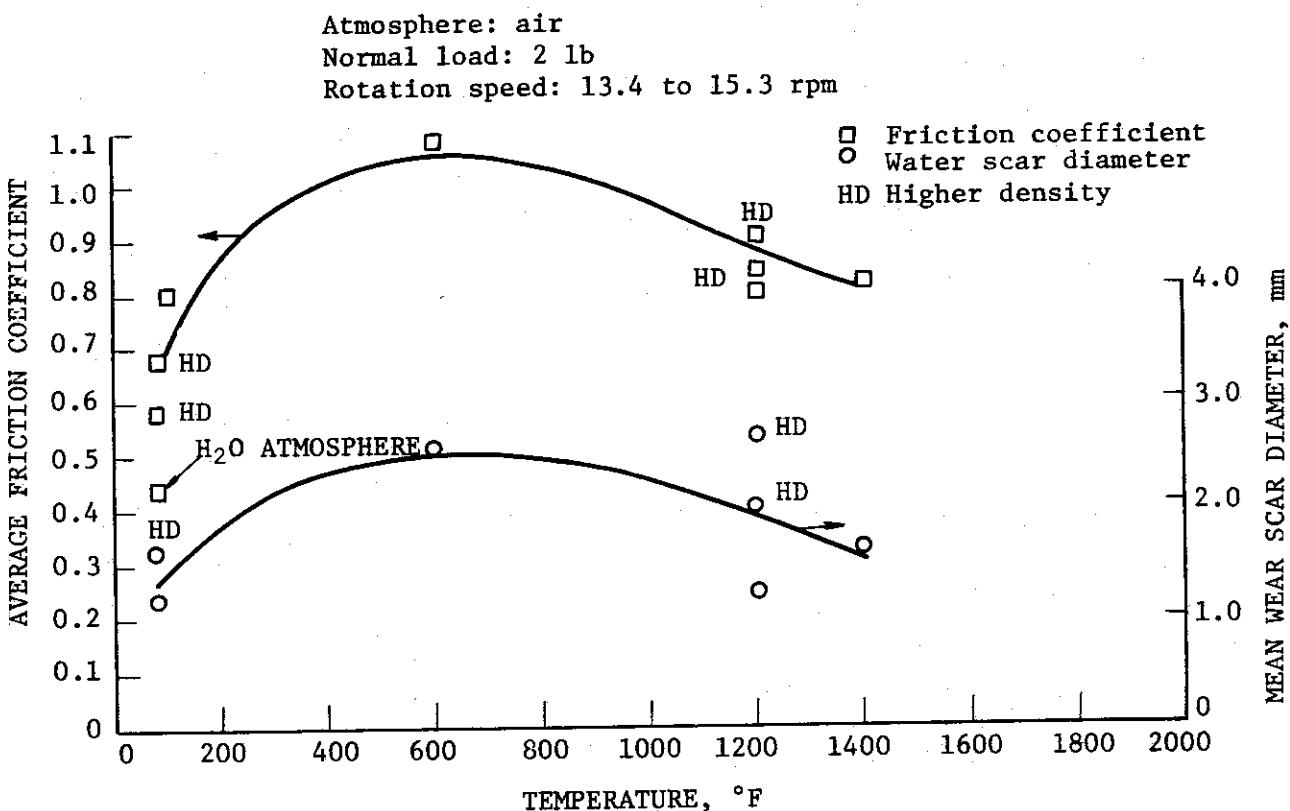


Fig. 7 Friction coefficient and wear scar versus temperature, Al_2O_3 against Al_2O_3 .⁽⁹⁾

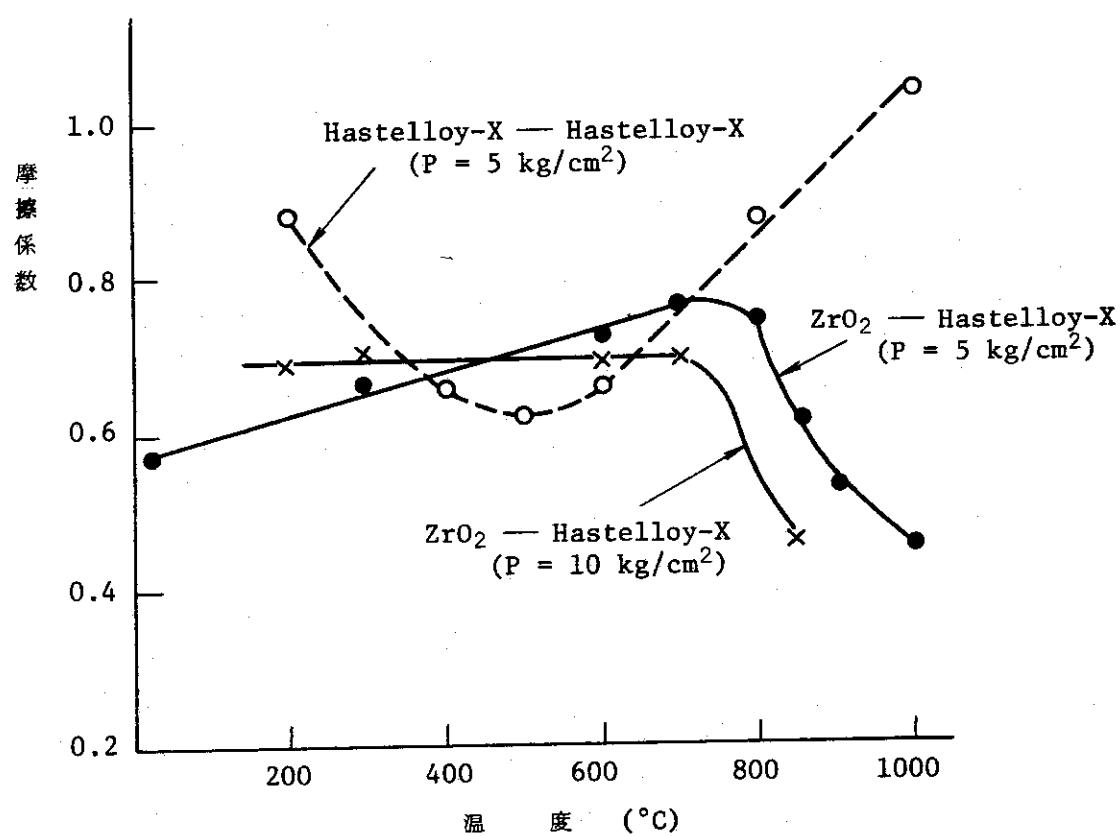


Fig.8 Coefficient of friction for ZrO₂ coating sliding on Hastelloy-X⁽²⁾

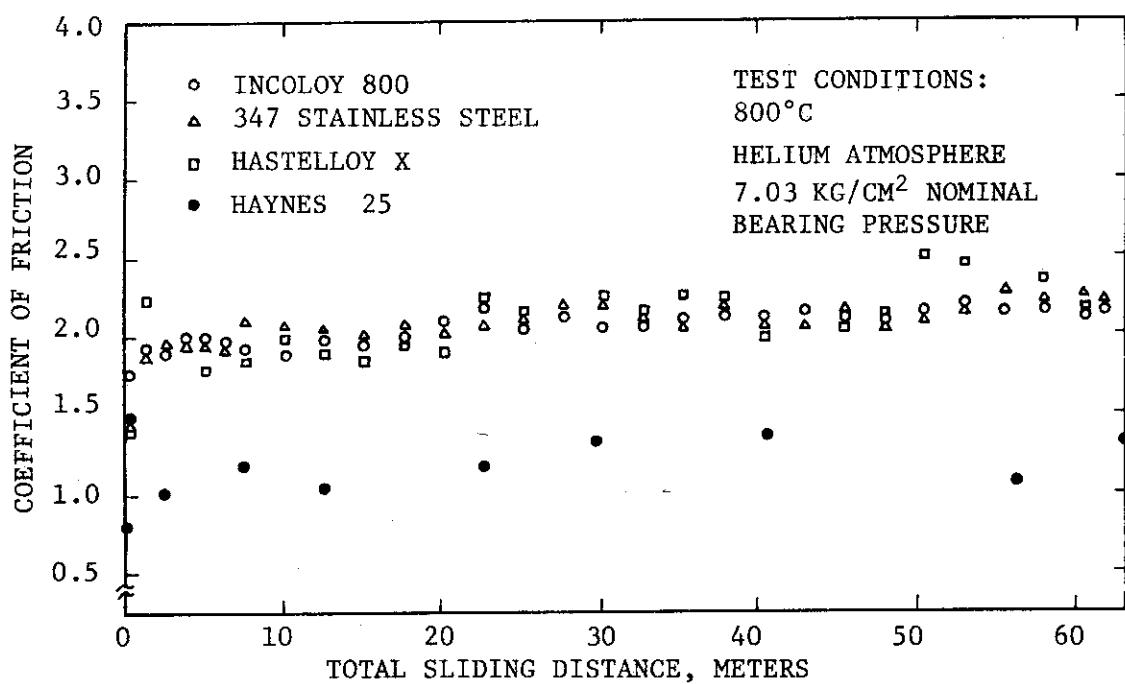


Fig.9 Coefficient of friction of uncoated metals rubbing against themselves as function of sliding distance. Except for (10) Haynes 25, most data lie at coefficient of 2.0 or above.

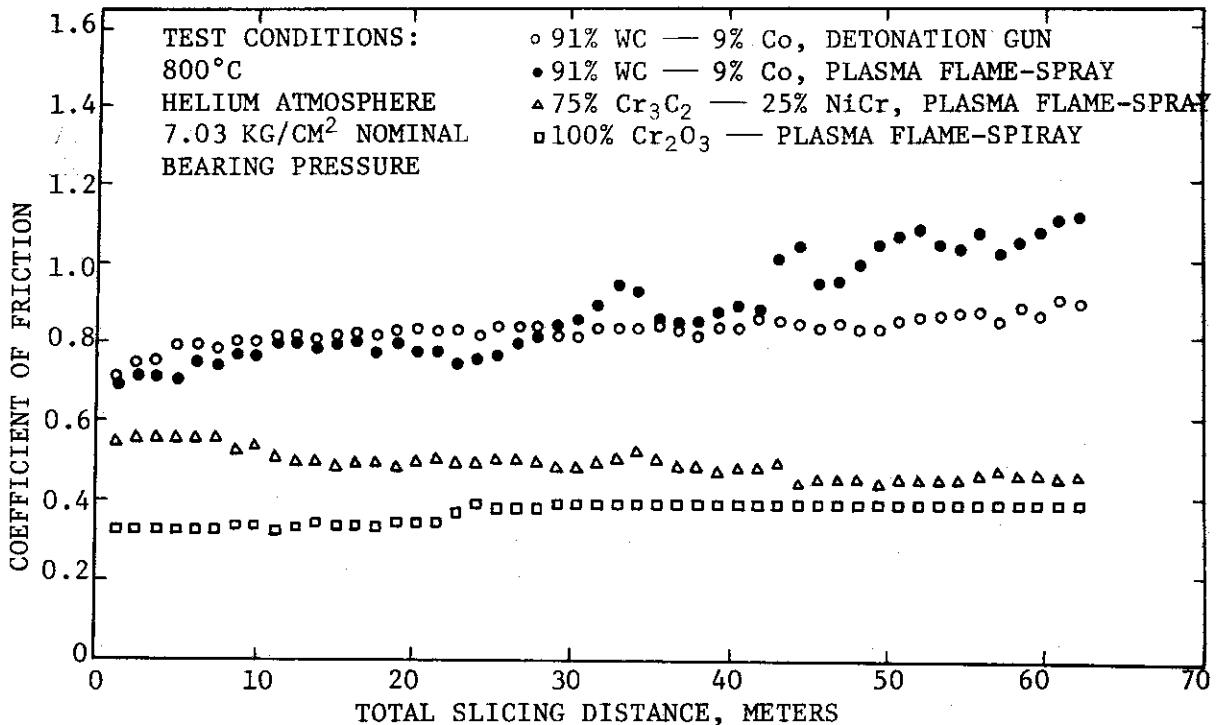


Fig.10 Coefficient of friction of various flame-sprayed ceramic coatings as function of sliding distance. The 75% Cr₃C₂-25% NiCr coating was considered most practical of coating tested. (10)

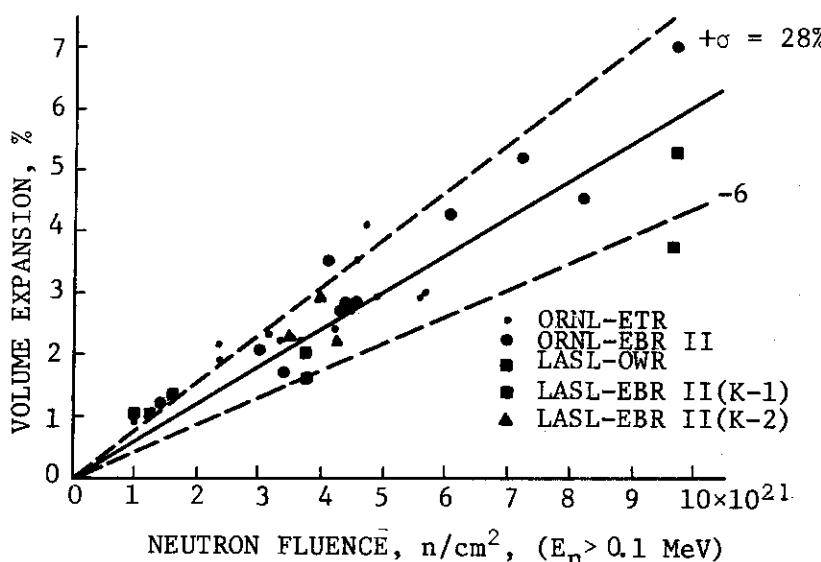


Fig.11 Volume expansion of fine-grained Lucalox (GE Al_2O_3) as a function of neutron fluence. LASL data were obtained at an irradiation temperature of 700°C to 750°C . ORNL irradiation temperatures cover a range of 400° to 1070°C . Solid line is a least-squares straight-line fit to all data.(13)

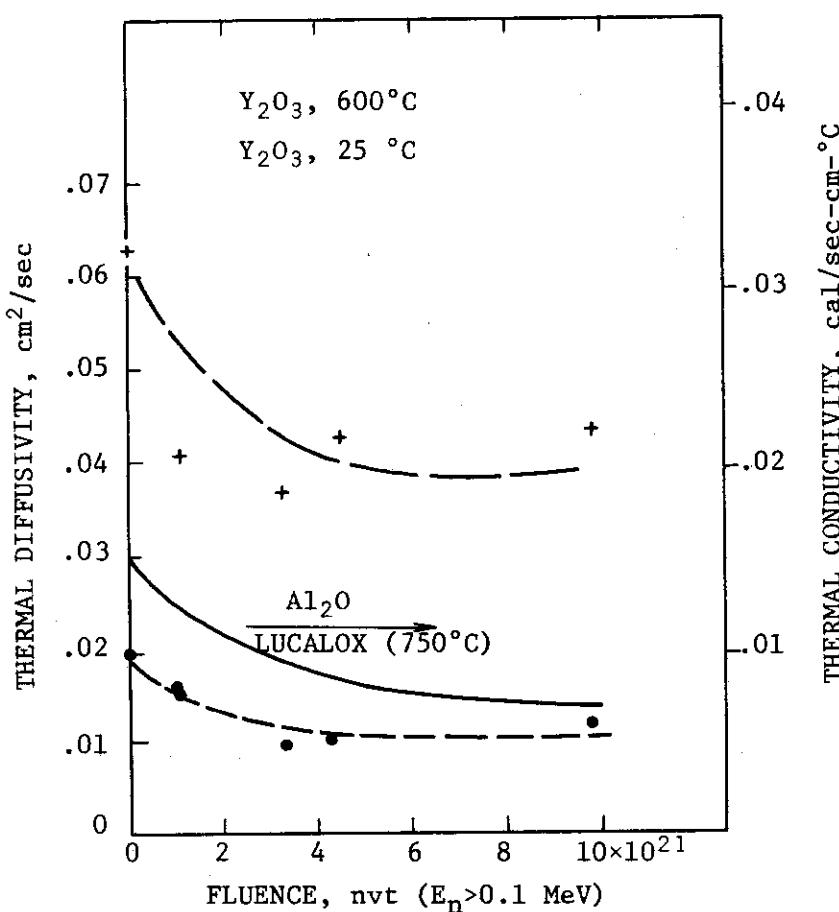


Fig.12 Thermal diffusivity and thermal conductivity of Y_2O_3 and Lucalox vs neutron fluence (specific heat of Y_2O_3 assumed to be constant at $0.11 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$).