

# 外熱式ロータリーキルンレトルトへの溶射皮膜の適用性

植野軍二\* 浜田球治\*\* 向井 孝\*\*

## Applicabilty of Ceramic Thermal Spraying Coat to Rotary Kiln Retort

Gunji Ueno\*, Kyuji Hamada\*\*, Takashi Mukai\*\*

In calcining and roasting the various kinds of powders by using the rotary kiln, it's very important how to minimize the contamination derived from the rotary kiln retort. There are many kinds of practice to prevent from the contamination, for instance ; the retort materials (heat reiestant metals, anti-corrosion metals and ceramic retort) and control method of calcining atomosphere.

An endurance test of the ceramic thermal spraying coat were carried out to confirm the aplicabilty to the heat resistant metal retort. It is necessary that no cracks and falling offof ceramic coating occur by means of thermal shock. Endurance of the ceramic thermaal spraying coat (NiCr+cermet+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 350 μm coating thickness) was confirmed, against 1000°C thermal shock test (repeated 10 times with atmospheric, water-cooled).

### 1. 諸 言

外熱式ロータリーキルンは、熱源に電気、重油、ガス等を用いた間接加熱型の回転式焼成機である。キルン用レトルトは従来からユーザーの使用環境と使用目的に応じて材質を選定し決定してきた。しかし最近では、新しい製品の開発を指向するなかで従来のレトルト材質（耐熱性、耐蝕性合金など）では、焼成品への汚染（着色や不純物の介在など）を招く懸念が問われている。今回レトルト材からの汚染防止対策の一環として溶射法の適用性について基礎実験を行い 1000°C（大気中）対応のセラミックス溶射皮膜について知見を得たのでここに報告する。

### 2. レトルト使用環境及び供試体

#### 2.1 使用環境（溶射法の適用が期待される）

温 度：Max1200°C

雰囲気：酸化、還元、中性

流 体：無機物又は有機物粉粒体

回転数：Max10rpm

#### 2.2 実験用供試体

材 質：SUS310S

形 状：90<sup>W</sup>×90<sup>L</sup>×<sup>t</sup>6 平板——A

φ90×100<sup>L</sup>×<sup>t</sup>6 管 ——B

(管機方向溶接)

φ90×100<sup>L</sup>×<sup>t</sup>6 管 ——C

(管周方向溶接)

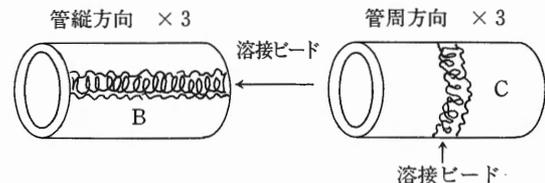
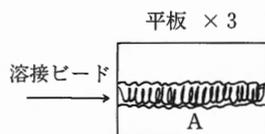


図-1 試験片（溶射前）

Fig.1 Test piece

#### 2.3 各供試体の溶射施工範囲

テストピースの形状、寸法及び溶射範囲を図-2に示す。

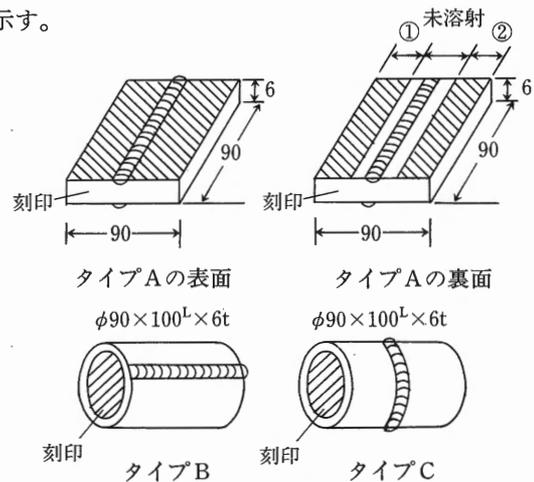


図-2 溶射試験片

Fig. 2 Test Piece of Thermal Spraying

- 1) 上図の斜線部は、溶射加工部を示す。
- 2) タイプA（平板）の裏面①の部分は、封孔処理は行わない。他はすべて封孔処理を施工した。
- 3) タイプB及びCのパイプは、内面全面溶射加工を行う。
- 4) タイプCの内面のビードは、棒グラインダーにて滑らかに加工後溶射施工する。

\*カンメタエンジニアリング(株) \*\*機械事業部 化工機技術部

3. 溶射仕様

前記供試体 A、B、C に施工した溶射の仕様を表-1 に示す。

表 1 溶射仕様

Table 1 Specification of Ceramic Thermal Spraying Coat

刻印	溶射法	溶射仕様				
		前処理	アンダーコート	中間層	トップコート	封孔処理
A-1 B-1 C-1	XとY	①	② (150μm)	③/④ (80μm)	④ (120μm)	⑩
A-2 B-2 C-2	XとY	①	⑤ (150μm)	③/⑥ (80μm)	⑥ (120μm)	⑩
A-3 B-3 C-3	Z	①	⑦ (150μm)	⑧ (80μm)	⑨ (120μm)	⑩

(溶射法) X: ガス溶線式, Y: ガス粉末式, Z: プラズマ溶射

[材料明細]

- ① グリットプラスト (HA-20\*: 単結晶溶融アルミナ)
- ② NiCr 80/20 (ワイヤ)    ③ NiCr 80/20 (パウダー)
- ④ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO 72/28 (パウダー)    ⑤ NiCr 50/50 (ワイヤ)
- ⑥ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 99.6 (パウダー)    ⑦ NiCrAl 75/20/5 (パウダー)
- ⑧ ZrO<sub>2</sub>/NiAl 65/35 (パウダー)    ⑨ ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 92/8 (パウダー)
- ⑩ シリコン樹脂

[溶射法]

- X : ガス溶線式溶射法
- Y : ガス粉末式溶射法
- Z : Ar/H<sub>2</sub>法によるプラズマ溶射法

図-3に溶射の概要図を示す

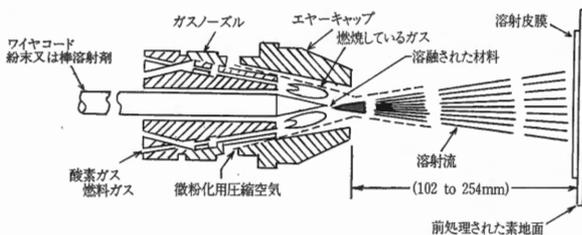


図-3 溶射概要図

Fig. 3 Outline of Thermal Spraying

4. 溶射皮膜の適用性についての着眼点

- 1) 各供試体溶接ビードの引張残留応力部分に発生する熱歪の影響が溶射皮膜のどの方向に最も生じるか。
- 2) プラスト時のピーニング現象で付与される圧縮応力により、加熱された時の母材の引張残留応力は皮膜の界面で緩和されるがどの程度の効果を皮膜に与えるか。
- 3) 熱衝撃試験によって、母材側と皮膜に膨張収縮を与え密着性の程度を考察する。この関係は皮膜の厚さ、皮膜の積層構成方法や皮膜の気孔率などによって異なる。
- 4) 皮膜の気孔率は平板試験片の裏面について封孔処理後フェロキシル試験によって観察する。
- 5) 下地溶射に用いる NiCr 及び NiCrAl は1000°Cの耐熱性がある。又、仕上溶射材も1000°C以上の耐熱性を有するが皮膜が膨れ、亀裂、剥離する場合下記の要因があるので考察が必要である。

- ① 母材側高温酸化による (封孔処理 封孔剤)
- ② 母材と皮膜の膨張係数 (皮膜の気孔率)
- ③ 局部的部位の膨れなど

- 6) 封孔処理は使用条件により弊害も生ずるため、種々の材料検討が必要であるが、皮膜形成直後は、気体を通す穴が存在するのでいづれにしても酸素を遮断する方法を検討する必要がある。
- 7) 熱衝撃試験時水道水中の成分により皮膜表面の色相変化があるが皮膜の膨れ、剥離がないことが条件である。

5. 試験方法

試験は、フェロキシル試験 (JISH8663 4.4項) と熱衝撃試験 (JISH8663 4.3項) について行う。

5.1 フェロキシル試験

1) 試験片

タイプAの裏面についてのみ実施する。

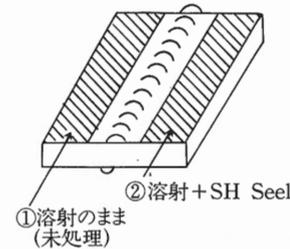


図-4 フェロキシル用試験片

Fig. 4 Test Piece of Ferroxyll Test

2) 方法

試験は①及び②の面について行う。  
試験はA-1、2、3仕様について行う。

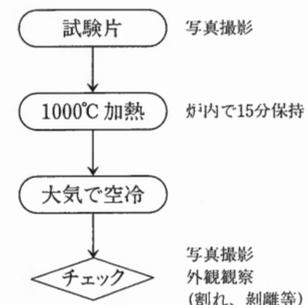
5.2 熱衝撃試験 (大気空冷)

1) 試験片

タイプA、B、Cについて実施する  
但し、タイプAについては、裏面①と②について、フェロキシル試験を終了した後に行う。

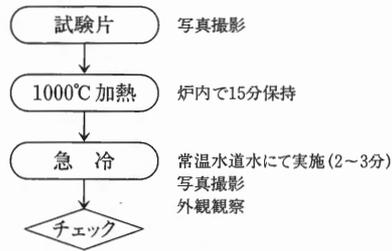
2) 試験手順

下記手順を10回繰り返す。



5.3 熱衝撃試験 (大気水冷)

5、2項試験に於いて試験片異常のない場合はひきつづき下記要領にて大気水冷による熱衝撃試験を行う。



以上の操作を10回繰り返す。

※今回の熱衝撃試験に用いた加熱装置 (マッフル炉) を図-5 に示します。

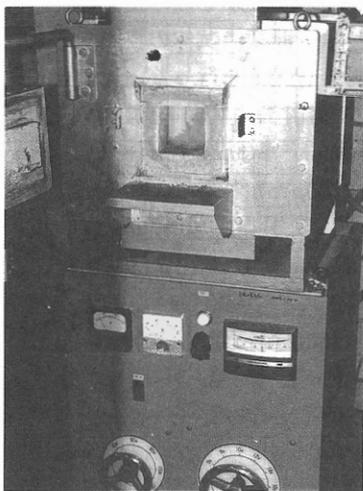


図-5 加熱装置  
Fig. 5 Furnace

6. 試験結果

6.1 フェロキシル試験

平板の裏面に各種 A、B、C に区別した溶射皮膜より (封孔処理なしと封孔処理後の面) フェロキシル試験 (鉄塩反応) を用いて気孔率を観察した結果下記の通りであった。

	封孔処理なし	封孔処理あり
A-1	0.8/Ncm <sup>2</sup>	0/Ncm <sup>2</sup>
A-2	2.6/Ncm <sup>2</sup>	0/Ncm <sup>2</sup>
A-3	0/Ncm <sup>2</sup>	0/Ncm <sup>2</sup>

表 2 フェロキシル試験後のろ紙 (判定=○印は青色斑点跡を示す。)

Table 2 Result of Ferroxy Test

	①封孔処理なし	②封孔処理あり
A-1		
A-2		
A-3		

[フェロキシル試験方法] ferroxy test  
フェロシアン化カリウム、フェリシアン化カリウム及び塩化ナトリウムの混合溶液に浸した試験紙を溶射皮膜の表面に貼り付けて、皮膜の有孔度を調べる試験 (JIS H 8663、JIS H 8666参照。)

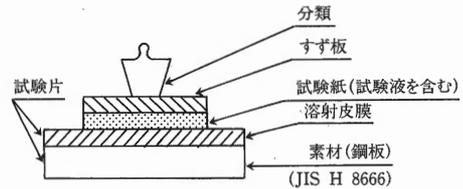


図-6 フェロキシル試験  
Fig. 6 Ferroxy Test

6.2 熱衝撃大気空冷試験

SUS310S 材の平板中央部分に溶接ビードを付与した試験片の片面に表-1 による溶射仕様が実施された 3 試験片について試験を行った。その結果は、表-3の如く早期に仕上皮膜のみが膨れ、亀裂、剝離を生じた。大気空冷を 5 回、6 回と回数を繰り返す毎に 3 試験片ともに端部 5 mm 以上の皮膜剝離が認められるため 8 回でこの試験を中止して、皮膜剝離の原因調査を行うことにした。

供試体の皮膜の下地はすべて存在し、中間層が緑色又は、暗緑相となって仕上皮膜を剝離している。又、この試験片の各層皮膜剝離状況は外観評価のみ行った。試験結果を表-3に、剝離状況を図-7に示す。

表 3 熱衝撃試験(大気空冷)結果 (判定=○良好、△やや良好、▽不良、×不可)

Table 3 Result of Thermal Shock Test

試料No.	仕上皮膜の膨れ、亀裂、剝離状況								評 価
	1	2	3	4	5	6	7	8	
A-1	○	○	○	▽	▽	▽	▽	▽	×
A-2	○	○	○	○	▽	▽	▽	▽	×
A-3	○	▽	▽	×	×	×	×	×	×

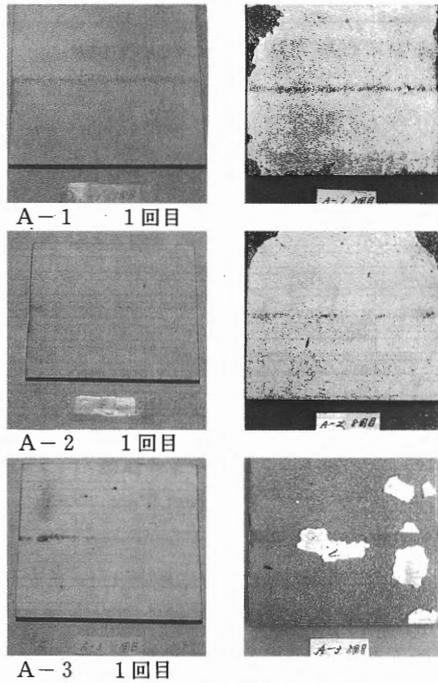
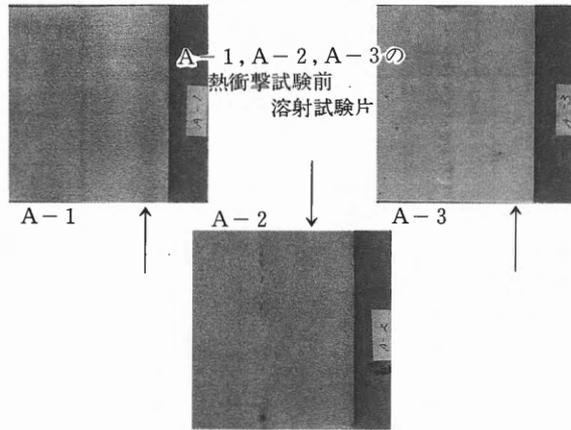


図-7 溶射皮膜剥離状況

Fig. 7 Damage of Ceramic Thermal Spraying Coat

6.2.1 溶射皮膜剥離原因の考察

皮膜の対応としては、母材+環境=皮膜であり、皮膜が母材と環境に追従しない場合は皮膜構成（熱膨張係数、気孔、耐熱、耐酸化、皮膜厚さなど）を補正しなければならない。表-1の母材と各溶射皮膜の熱膨張係数は図-8に示す如く母材よりも皮膜の伸び率は小さくなっている。この関係は皮膜の粒子間気孔と母材側のプラストピーニング効果による圧縮応力との緩衝効果に左右される。下地溶射の膨れ、剥離はなく仕上皮膜のみが剥離脱落している現状から中間層と仕上層の皮膜の厚さ及び中間層組成（サーメット）の配合構成に検討の余地が残った。

又、6.1項によるA-3試験片は封孔処理なしの状態では気孔率0/Ncm<sup>2</sup>となっていることも要因の一つである。

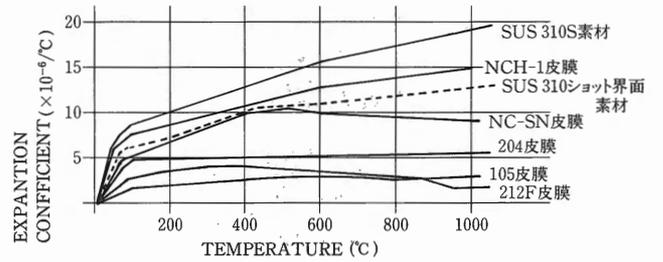


図-8 皮膜及び母材の熱膨張係数

Fig. 8 Coefficient of Heat Expansion

6.2.2 タイプA試験片の再溶射加工

熱衝撃大気空冷試験においてA-1、A-2、A-3試験片とも表-3の結果の如く仕上皮膜のみが剥離したので下記の如く溶射皮膜厚さのみ変更した。

尚、試験母材は、前記供試体の皮膜をプラストにて完全剥離させて再溶射加工を行った。

刻印 No. 溶射工法（表-1参照）皮膜厚さのみ変更

$$A'-1 = \textcircled{1} + \textcircled{2} + \textcircled{3} / \textcircled{4} + \textcircled{4} + \textcircled{10}$$

(150μm) (120μm) (80μm)

$$A'-2 = \textcircled{1} + \textcircled{5} + \textcircled{3} / \textcircled{6} + \textcircled{6} + \textcircled{10}$$

(150μm) (120μm) (80μm)

$$A'-3 = \textcircled{1} + \textcircled{7} + \textcircled{8} + \textcircled{9} + \textcircled{10}$$

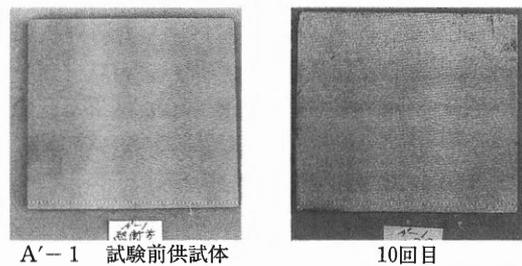
(150μm) (120μm) (80μm)

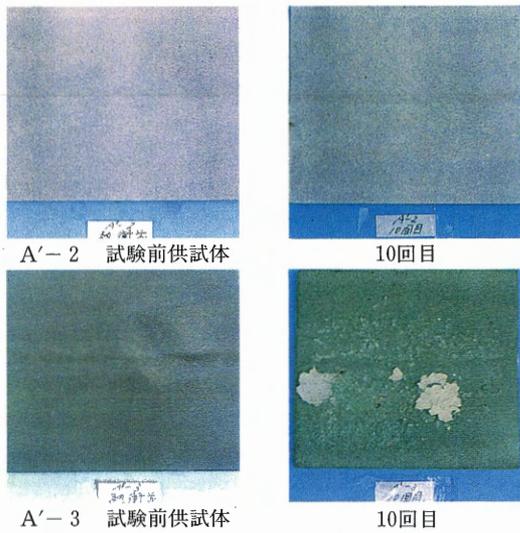
[備考] B-1、B-2、B-3 ) 円筒管は皮膜厚さ  
C-1、C-2、C-3 ) 変更なし。

6.2.3 熱衝撃大気空冷再試験

上記溶射仕様による熱衝撃大気空冷の再試験を行った。試験方法は、5、2項による。

図-9に溶射皮膜の剥離状況を示す。





色相灰褐色であるが、  
加熱すると黄白色になる。

図-9 溶射皮膜剥離状況

Fig. 9 Damage of Ceramic Thermal Spraying Coat

6.2.4 タイプ B、C 熱衝撃大気空冷試験

タイプ B、C 試験片についてもタイプ A と同様な熱衝撃テストを行った。

図-10 に熱衝撃試験（大気空冷）後の溶射皮膜の状況を示す。

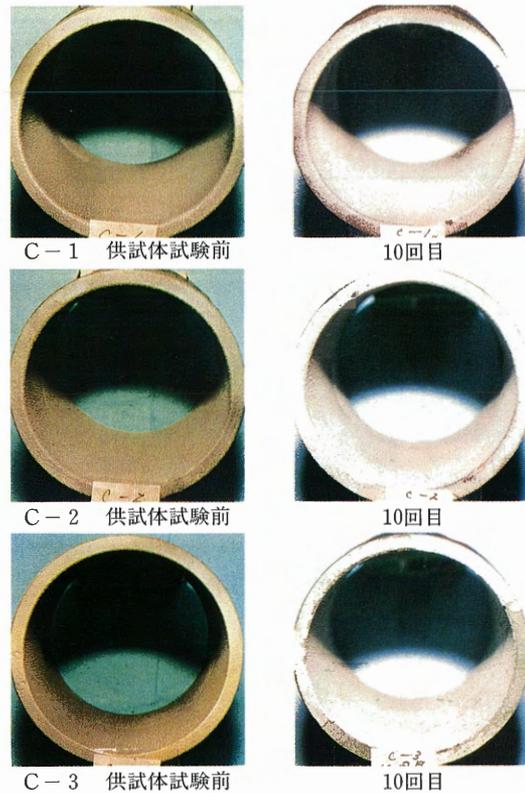


図-10 溶射皮膜剥離状況

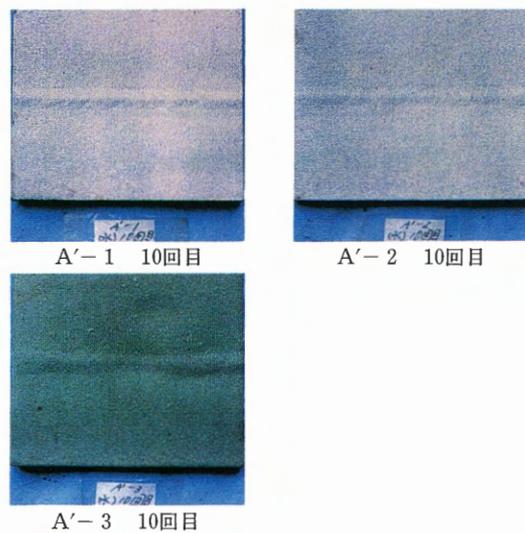
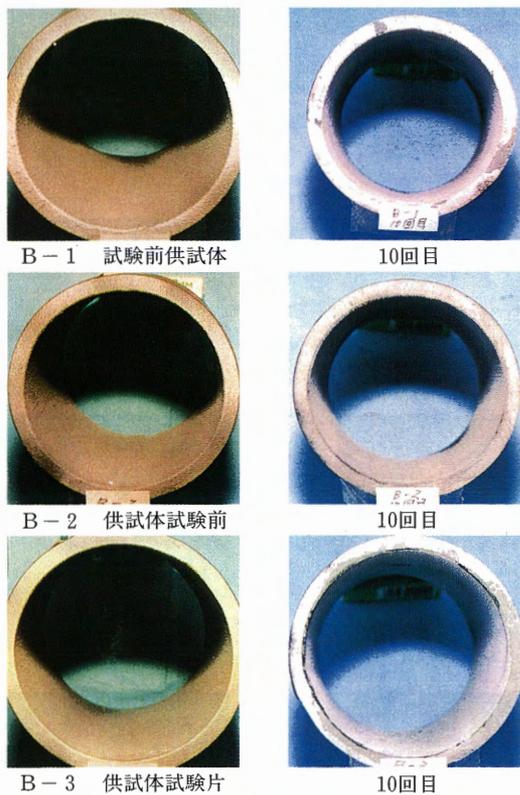
Fig.10 Damage of Ceramic Thermal Spraying Coat

6.3 熱衝撃大気水冷試験

熱衝撃大気空冷試験後同じ試験片にて大気水冷による熱衝撃試験を行った。

試験方法は、5.3 項による。

図-11 に熱衝撃大気水冷試験後の溶射皮膜の状況。図-12 に断面採集位置を示す。



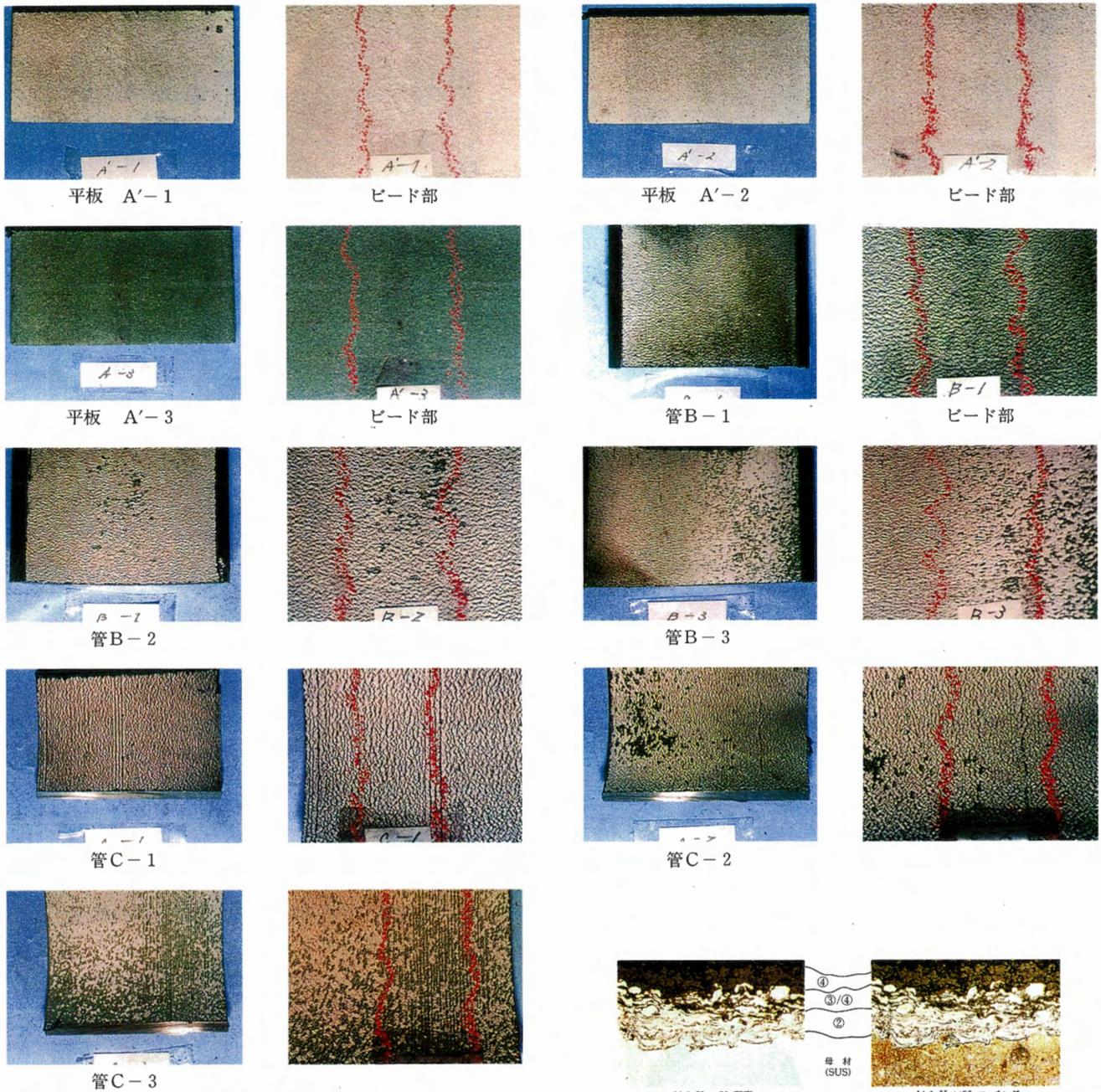


図-11 溶射皮膜剥離状況

Fig.11 Damage of Ceramic Thermal Spraying Coat

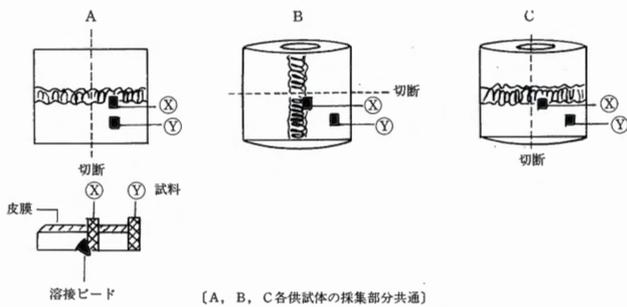


図-12 断面試験片採集位置

Fig.12 Sampling Location of Test Piece

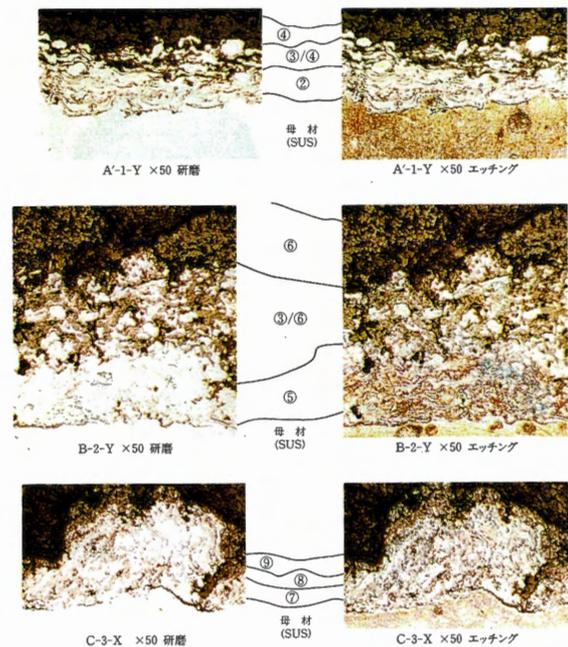


図-13 皮膜の断面写真

Fig.13 Microstructure of Thermal Spraying Coat

