

明細書

発明の名称：F e 基合金、及び耐腐食摩耗性及び耐摩耗性のF e 基合金皮膜

技術分野

[0001]

本発明は、F e 基合金、及びF e 基合金皮膜に関し、特に腐食ならびに腐食摩耗が問題となる高温環境下で、耐環境性に優れた合金皮膜を形成することができるF e 基合金、及びF e 基合金皮膜に関する。

背景技術

[0002]

廃棄物やバイオマスなどを焼却する焼却炉内には、燃料中に含まれる塩素により厳しい高温腐食環境が形成される。特に、雰囲気温度よりも低温である熱交換器の表面には、雰囲気中に含まれていた塩化物が濃縮されて堆積するため、激しい腐食が生じる。さらに流動床式ボイラの場合、腐食に加え、流動媒体による摩耗が作用することにより激しい減肉が生じる場合がある。これらへの減肉対策として、プロテクターの装着が行われている。プロテクターの装着は有効であるが、熱交換器においては伝熱効率の低下を招く。そのため、減肉対策として、溶射や肉盛溶接などの表面処理が用いられることが多々ある。

[0003]

溶射皮膜の一般的な課題として、皮膜中に気孔が形成されること、及び基材との密着力が弱いことなどが挙げられる。溶射時の粒子速度を高速化したHVOF (High Velocity Oxygen Fuel) 溶射などは、プラズマ溶射に比べて皮膜の気孔率を低減させることが可能である。しかし、完全に気孔を無くすことはできず、また基材とも物理的に接合しているのみであって接着力は弱い。そこで、溶射後に皮膜を再溶融することにより、基材との間に冶金学的な反応層を形成させ、かつ溶射皮膜中の気孔を無くすことができ、溶射皮膜の特性を格段に向上させる自溶合金溶射法が用いられている。自溶合金溶射は、再溶融処理により皮膜中の気孔が減少し、腐食性物質の侵入が抑制できるため、優れた耐食性を付与することが知られている。しかし、自溶合金溶射に用いることができる自溶合金粉末の組成は限定されている。自溶合金には、1, 0 0 0℃以下に溶融開始温度を有し、液相線と固相線の温度幅が広いことが求められる。融点が高過ぎると溶融が困難になるのみならず、溶融温度まで温度を上げることに

り母材に対して熱影響を及ぼすことが懸念される。一方、温度幅が狭いと、再溶融処理時の温度制御が難しくなり、良質な皮膜が出来難くなる。

[0004]

自溶合金粉末として最も一般的に用いられているのがJIS H8303:2010に規定されているSFNi4(2.14A NiCrCuMoBSi 69 15 3 3A)である。SFNi4はCr:12wt%~17wt%、Mo:4wt%以下、Si:3.5wt%~5.0wt%、Fe:5wt%以下、C:0.4wt%~0.9wt%、B:2.5wt%~4.0wt%、Co:1wt%以下、Cu:4wt%以下、残部はNiからなるNi-Cr合金であり、幅広い環境での耐食性を有すると共に、HRCで50~60の高硬度を有するため、耐食性ならびに耐摩耗性に優れる合金である。SFNi4は、施工性(再溶融処理)にも優れるため、幅広い分野で使われている。また、特定の用途に対しては、SFNi4を改良した合金なども提案されている。

[0005]

例えば、Cr:10wt%~16.5wt%、Mo:4.0wt%以下、Si:3.0wt%~5.0wt%、Fe:15.0wt%以下、C:0.01wt%~0.9wt%、B:2.0wt%~4.0wt%、Cu:3.0wt%以下、O:50ppm~500ppm、残部はNi及び不可避免的不純物からなり、Si/B:1.2~1.7を満たす、再溶融処理時の湯流れ性を抑えたNi基自溶性合金粉末、及びこのNi基自溶性合金粉末を溶射法により成膜した皮膜を有する耐食性および/または耐摩耗性に優れた部品が提案されている(特許文献1:特開2015-143372号公報)。

[0006]

また、Cr:12wt%~17wt%、Mo:3wt%~8wt%、Si:3.5wt%~5.0wt%、Fe:5.0wt%以下、C:0.4wt%~0.9wt%、B:2.5wt%~4.0wt%、Cu:4.0wt%以下、O:200ppm以下、残部はNi及び不可避免的不純物からなり、 $0\text{ppm} \geq -20\text{Mo}\% + 100$ を満たすNi基自溶性合金粉末が提案されている(特許文献2:特開2006-265591号公報)。

[0007]

さらに、Cr:30.0wt%~42.0wt%、Mo:0.5wt%~2.0wt%、S

i : 2.0 wt % ~ 4.0 wt %, Fe : 5.0 wt % 以下、C : 2.5 wt % ~ 4.5 wt %, B : 1.5 wt % ~ 4.0 wt %, 残部はNi及び不可避免の不純物である溶射用Ni基自溶合金粉末が提案されている（特許文献3：特開2006-161132号公報）。この溶射用Ni基自溶合金粉末は、アトマイズ法により作製され、粒子内部に粒径5 μ m以下のクロムカーバイドが均一に析出しており、高温エロージョン性が向上することが開示されている。

[0008]

さらに、Cr : 12 wt % ~ 17 wt %, Mo : 4 wt % 以下、Si : 3.5 wt % ~ 5.0 wt %, Fe : 5.0 wt % 以下、C : 0.4 wt % ~ 0.9 wt %, B : 2.5 wt % ~ 4.5 wt %, Cu : 4.0 wt % 以下を含むNi基自溶性合金よりなる保護皮膜が鉄基金属管の外表面に形成されている熱交換用耐食・耐摩耗性伝熱管が提案されている（特許文献4：特開2000-119781号公報）。

[0009]

しかし、従来のNi基自溶合金は、腐食と摩耗が同時に生じるエロージョン・コロージョン（以下「E-C」と略することもある。）に対して十分な耐環境性を有しているとは言えず、また高価なNiを大量に含むため材料が高コストになる、という欠点を有している。

[0010]

一方、安価なFeを主成分とした場合、合金の融点が上昇するため再溶融処理が難しくなることが知られており、JIS規格においてもFeをベースにした自溶合金は存在せず、Fe基合金は肉盛溶接として用いられることが一般的である。肉盛溶接は施工の際の入熱量が大きく基材に対する熱影響が大きく、変形などが生じる場合がある。

[0011]

Fe基肉盛用合金として、Cr : 15 ~ 31 wt %, Mo : 10 wt % 以下、Si : 2.5 ~ 4.5 wt %, C : 0.5 ~ 2.0 wt %, B : 0.5 ~ 3.5 wt %, Mn : 10 wt % 以下、Cu : 7 wt % 以下、Ni : 16 wt % 以下、Nb + V : 8 wt % 以下、残部が鉄及び不可避不純物からなり、Crと(Si $\times$ B)との配合比率が特定の関係式を充足する低炭素-高シリコン-高クロム-ボロン-ニオブ系の鉄基耐食耐摩耗性合金が提案されている（特許文献5：特許第4310368号公報）。この合金は、炭化物を析出させることで硬度を上げて耐摩耗性を向上させると同時に、母材中のCrにより耐食性を発揮し、耐摩耗性と耐食

性の双方に優れ、Ni含有量が僅かなため、材料費がNi基合金に比べ安いことが開示されている。しかし、特許文献5では、水溶液中での耐食性を評価しており、Clを含む高温環境での耐食性データは示されておらず、流動床ボイラの層内伝熱管が曝される高温・高腐食・高摩耗性環境での耐食性・耐摩耗性は不明である。

[0012]

耐腐食性及び耐摩耗性に優れる金属部材を提供するために、C：3.0～6.0重量%、Cr：5.0～15.0重量%、V：5.0～8.0重量%、Ni：2.0～6.0重量%、Mo：0.5～3.0重量%、Si：1.0～4.0重量%、残部Feからなる高炭素鉄基合金粉末を高速フレイム溶射又はプラズマ溶射により、耐腐食性及び耐摩耗性に優れる溶射皮膜を形成する方法が提案されている(特許文献6：特開平10-121221号公報)。しかし、同公報の実施例には、鑄造材片と比較して耐摩耗性又は耐食性のいずれか一方が改善されるが、両者が改善される合金皮膜は開示されていない。

[0013]

また、C：0.5～1.5%、Si：1.0～4.0%、Mn：0.5～2.0%、Cr：35～60%を含有し、残部Coおよび/またはFeと不可避免の不純物からなり、かつCr量とC量との比が $35 \leq Cr/C \leq 90$ である耐高温エロージョン・コロージョン性に優れる高Cr合金が提案されている(特許文献7：特開平11-80902号公報)。

[0014]

連続鑄造設備に設けられる連続鑄造用ロールであって、質量%で、C：0.07%以下、Si：0.2～1.5%、Mn：3%以下、Cr：13～20%、Ti：0.5～4%、N：0.1～0.5%を含み、残部Fe及び不可避免不純物よりなり、かつ、 $1 \leq Ti/N \leq 20$ を満たす肉盛溶接層をロール表面に有し、耐食性、耐摩耗性に優れる連続鑄造用ロールが提案されている(特許文献8：WO2010/047137)。特許文献8には、金属マトリクス中に均等にクロムが分布し、かつ、窒化チタンを含むことにより、耐腐食性及び耐摩耗性、耐熱亀裂性が優れることが開示されている。

[0015]

また、本出願人らは、Cr：15wt%～25wt%、Mo：0wt%～5wt%、Si：0.5wt%～2.0wt%未満、Fe：5wt%以下、C：0.3wt%～0.7wt%、

及びB：4wt%～7wt%を含み、残部はNi及び不可避的不純物であることを特徴とするNi基溶射合金粉末（特許文献9：特開2018-131645号公報）、Crを15質量%以上35質量%以下、Feを10質量%以上50質量%以下、Moを0質量%以上5質量%以下、Siを0.3質量%以上2質量%以下、Cを0.3質量%以上0.9質量%以下、Bを4質量%以上7質量%以下含み、残部がNi及び不可避不純物からなることを特徴とするNi-Fe基合金粉末及び同Ni-Fe基合金粉末を用いて被覆率30%以上となるこぶ状析出物を生成させる耐食耐摩耗性合金皮膜の製造方法（特許文献10：特開2019-210499号公報）、およびCrを10質量%以上50質量%以下、Niを0質量%以上70質量%以下、Moを0質量%以上10質量%以下、Siを0質量%以上5質量%未満、Cを0.05質量%以上1質量%以下、Bを0質量%以上10質量%以下含み、残部がFe及び不可避不純物からなり、表面に最大径が0.1mm以上3mm以下で、最大高さが0.1mm以上2mm以下の複数の突部が、0.1mm以上5mm以下の最大離間距離で存在している耐腐食摩耗性及び耐摩耗性の合金皮膜（特許文献11：特開2021-80524号公報）を提案している。これらのNi-Fe基合金皮膜は、 γ NiとNi₃B共晶を含む母相と、ホウ化物及び炭化物を含む析出物を30vol%含み、合金皮膜表面に特有の凹凸を形成することによって、高温での耐腐食性耐摩耗性を向上させている。

先行技術文献

特許文献

[0016]

[特許文献1] 特開2015-143372号公報

[特許文献2] 特開2006-265591号公報

[特許文献3] 特開2006-161132号公報

[特許文献4] 特開2000-119781号公報

[特許文献5] 特許第4310368号公報

[特許文献6] 特開平10-121221号公報

[特許文献7] 特開平11-80902号公報

[特許文献8] WO2010/047137

[特許文献9] 特開2018-131645号公報

[特許文献10]特開2019-210499号公報

[特許文献11]特開2021-80524号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0017]

本発明は、高温で腐食と摩耗が同時に作用する環境であっても、優れた耐環境性を有する合金皮膜ならびに当該合金皮膜を形成することができる合金を提供することを目的とする。特に、内部循環流動用ボイラの層内伝熱管のように、高温・高摩耗性・高腐食性環境において用いられる機器の高温での耐腐食耐摩耗性に優れる合金皮膜及び当該合金皮膜を形成することができる合金、好ましくは溶射合金を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0018]

本発明は、高温で腐食と摩耗が同時に作用する環境であっても、優れた耐環境性を有する合金皮膜、当該合金皮膜を形成することができる合金、当該合金皮膜の製造方法、当該合金皮膜を有する伝熱管、及び当該伝熱管を具備する焼却炉又はボイラを提供する。

[0019]

比較的低融点で施工性に優れる従来のSFNi4は、 γ NiとNi₃B共晶を含む母相と、ホウ化物と炭化物の析出物を20vol%含む合金皮膜を形成することによって耐腐食性・耐摩耗性を改善する。本出願人らの先願（特許文献10及び11）に開示されているNi-Fe基合金は、 γ NiとNi₃B共晶を含む母相と、ホウ化物と炭化物の析出物を30vol%含む合金皮膜を形成し、合金皮膜表面に特有の凹凸を形成することによって高温での耐腐食性・耐摩耗性を改善している。本発明者らは、鋭意研究した結果、Ni₃B共晶は高温での耐腐食性・耐摩耗性に劣ること、炭化物析出物よりホウ化物析出物の方が高温での耐腐食性・耐摩耗性に優れること、酸化されやすいCrの酸化を抑制することで合金皮膜の母相へのClの浸入を防いで耐腐食性を改善できること、合金皮膜の表面近傍にFe主体の酸化皮膜を形成することにより高温での耐摩耗性・耐腐食性（以下、「耐高温耐摩耗性耐腐食性」ともいう。）を改善できること、合金皮膜の母相中Niの含有量を制御して剥離抑制効果を発揮させ得ること、析出物中のCr濃度を制御することにより合金皮膜の硬さを向上させ得ること、を知

見し、本発明を完成するに至った。以下、本発明の具体的態様を説明する。

[0020]

[1] 質量%で、 $10 \leq Cr \leq 40$ 、 $15 \leq Ni \leq 50$ 、 $0.03 \leq C \leq 0.9$ 、 $0.3 \leq Si \leq 2$ 、 $1.5 \leq B \leq 3.5$ 、残部がFe及び不可避不純物からなることを特徴とするFe基合金。

[2] 質量%で、 $10 \leq Cr \leq 30$ 、 $15 \leq Ni \leq 40$ 、 $0.1 \leq C \leq 0.9$ 、 $0.3 \leq Si \leq 2$ 、 $1.5 \leq B \leq 3.5$ 、残部がFe及び不可避不純物からなることを特徴とするFe基合金。

[3] Feを10質量%以上含むことを特徴とする[1]又は[2]に記載のFe基合金。

[4] Feを30質量%以上含むことを特徴とする[1]又は[2]に記載のFe基合金。

[5] 質量%で、 $50 \leq Fe \leq 65$ 、 $0 < Cr \leq 16$ 、 $20 \leq Ni \leq 35$ 、 $0 \leq B \leq 0.5$ 、 $0 < C \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq Si \leq 2$ 、残部が不可避不純物からなる母相と、

質量%で、 $30 \leq Fe \leq 55$ 、 $30 \leq Cr \leq 60$ 、 $0 \leq Ni \leq 4$ 、 $6 \leq B \leq 10$ 、 $0 \leq C \leq 0.1$ 、 $0 \leq Si \leq 0.1$ 、残部が不可避不純物からなるホウ化物析出物と、を含み、

当該ホウ化物析出物は、当該合金全体の20vol%以上40vol%以下の比率で当該母相中に存在していることを特徴とする[1]又は[2]に記載のFe基合金。

[6] 質量%で、 $50 \leq Fe \leq 65$ 、 $0 < Cr \leq 16$ 、 $20 \leq Ni \leq 35$ 、 $0 \leq B \leq 0.5$ 、 $0 < C \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq Si \leq 2$ 、残部が不可避不純物からなり、 Ni_3B を含まない母相と、

質量%で、 $30 \leq Fe \leq 55$ 、 $30 \leq Cr \leq 60$ 、 $0 \leq Ni \leq 4$ 、 $6 \leq B \leq 10$ 、 $0 \leq C \leq 0.1$ 、 $0 \leq Si \leq 0.1$ 、残部が不可避不純物からなるホウ化物析出物と、を含み、

当該ホウ化物析出物は、当該合金全体の20vol%以上40vol%以下の比率で当該母相中に存在していることを特徴とする[1]又は[2]に記載のFe基合金。

[7] 質量%で、 $10 \leq Cr \leq 40$ 、 $15 \leq Ni \leq 50$ 、 $0.03 \leq C \leq 0.9$ 、 $0.3 \leq Si \leq 2$ 、 $1.5 \leq B \leq 3.5$ 、残部がFe及び不可避不純物からなることを特徴とする合金皮膜。

[8] 質量%で、 $10 \leq Cr \leq 30$ 、 $15 \leq Ni \leq 40$ 、 $0.1 \leq C \leq 0.9$ 、 $0.3 \leq Si \leq 2$ 、 $1.5 \leq B \leq 3.5$ 、残部がFe及び不可避不純物からなることを特徴とする合金皮

膜。

[9] 質量%で、 $50 \leq \text{Fe} \leq 65$ 、 $0 < \text{Cr} \leq 16$ 、 $20 \leq \text{Ni} \leq 35$ 、 $0 \leq \text{B} \leq 0.5$ 、 $0 < \text{C} \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq \text{Si} \leq 2$ 、残部が不可避不純物からなる母相と、

質量%で、 $30 \leq \text{Fe} \leq 55$ 、 $30 \leq \text{Cr} \leq 60$ 、 $0 \leq \text{Ni} \leq 4$ 、 $6 \leq \text{B} \leq 10$ 、 $0 \leq \text{C} \leq 0.1$ 、 $0 \leq \text{Si} \leq 0.1$ 、残部が不可避不純物からなるホウ化物析出物と、を含み、

当該ホウ化物析出物は、当該合金皮膜の20vol%以上40vol%以下の比率で当該母相中に存在していることを特徴とする[7]又は[8]に記載の合金皮膜。

[10] 質量%で、 $50 \leq \text{Fe} \leq 65$ 、 $0 < \text{Cr} \leq 16$ 、 $20 \leq \text{Ni} \leq 35$ 、 $0 \leq \text{B} \leq 0.5$ 、 $0 < \text{C} \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq \text{Si} \leq 2$ 、残部が不可避不純物からなり、 Ni_3B を含まない母相と、

質量%で、 $30 \leq \text{Fe} \leq 55$ 、 $30 \leq \text{Cr} \leq 60$ 、 $0 \leq \text{Ni} \leq 4$ 、 $6 \leq \text{B} \leq 10$ 、 $0 \leq \text{C} \leq 0.1$ 、 $0 \leq \text{Si} \leq 0.1$ 、残部が不可避不純物からなるホウ化物析出物と、を含み、

当該ホウ化物析出物は、合金皮膜全体の20vol%以上40vol%以下の比率で合金皮膜中に存在していることを特徴とする[7]又は[8]に記載の合金皮膜。

[11] 下記(1)～(6)のいずれか1の合金皮膜を具備する伝熱管。

(1) 質量%で、 $10 \leq \text{Cr} \leq 40$ 、 $15 \leq \text{Ni} \leq 50$ 、 $0.03 \leq \text{C} \leq 0.9$ 、 $0.3 \leq \text{Si} \leq 2$ 、 $1.5 \leq \text{B} \leq 3.5$ 、残部がFe及び不可避不純物からなることを特徴とする合金皮膜、

(2) 質量%で、 $10 \leq \text{Cr} \leq 30$ 、 $15 \leq \text{Ni} \leq 40$ 、 $0.1 \leq \text{C} \leq 0.9$ 、 $0.3 \leq \text{Si} \leq 2$ 、 $1.5 \leq \text{B} \leq 3.5$ 、残部がFe及び不可避不純物からなることを特徴とする合金皮膜、

(3) 質量%で、 $10 \leq \text{Cr} \leq 40$ 、 $15 \leq \text{Ni} \leq 50$ 、 $0.03 \leq \text{C} \leq 0.9$ 、 $0.3 \leq \text{Si} \leq 2$ 、 $1.5 \leq \text{B} \leq 3.5$ 、残部がFe及び不可避不純物からなる合金皮膜であって、

質量%で、 $50 \leq \text{Fe} \leq 65$ 、 $0 < \text{Cr} \leq 16$ 、 $20 \leq \text{Ni} \leq 35$ 、 $0 \leq \text{B} \leq 0.5$ 、 $0 < \text{C} \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq \text{Si} \leq 2$ 、残部が不可避不純物からなる母相と、

質量%で、 $30 \leq \text{Fe} \leq 55$ 、 $30 \leq \text{Cr} \leq 60$ 、 $0 \leq \text{Ni} \leq 4$ 、 $6 \leq \text{B} \leq 10$ 、 $0 \leq \text{C} \leq 0.1$ 、 $0 \leq \text{Si} \leq 0.1$ 、残部が不可避不純物からなるホウ化物析出物と、を含み、

当該ホウ化物析出物は、合金皮膜全体の20vol%以上40vol%以下の比率で当該

母相中に存在していることを特徴とする合金皮膜、

(4) 質量%で、 $10 \leq Cr \leq 30$ 、 $15 \leq Ni \leq 40$ 、 $0.1 \leq C \leq 0.9$ 、 $0.3 \leq Si \leq 2$ 、 $1.5 \leq B \leq 3.5$ 、残部がFe及び不可避不純物からなる合金皮膜であって、

質量%で、 $50 \leq Fe \leq 65$ 、 $0 < Cr \leq 16$ 、 $20 \leq Ni \leq 35$ 、 $0 \leq B \leq 0.5$ 、 $0 < C \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq Si \leq 2$ 、残部が不可避不純物からなる母相と、

質量%で、 $30 \leq Fe \leq 55$ 、 $30 \leq Cr \leq 60$ 、 $0 \leq Ni \leq 4$ 、 $6 \leq B \leq 10$ 、 $0 \leq C \leq 0.1$ 、 $0 \leq Si \leq 0.1$ 、残部が不可避不純物からなるホウ化物析出物と、を含み、

当該ホウ化物析出物は、合金皮膜全体の20vol%以上40vol%以下の比率で当該母相中に存在していることを特徴とする合金皮膜、

(5) 質量%で、 $10 \leq Cr \leq 40$ 、 $15 \leq Ni \leq 50$ 、 $0.03 \leq C \leq 0.9$ 、 $0.3 \leq Si \leq 2$ 、 $1.5 \leq B \leq 3.5$ 、残部がFe及び不可避不純物からなる合金皮膜であって、

質量%で、 $50 \leq Fe \leq 65$ 、 $0 < Cr \leq 16$ 、 $20 \leq Ni \leq 35$ 、 $0 \leq B \leq 0.5$ 、 $0 < C \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq Si \leq 2$ 、残部が不可避不純物からなり、 Ni_3B を含まない母相と、

質量%で、 $30 \leq Fe \leq 55$ 、 $30 \leq Cr \leq 60$ 、 $0 \leq Ni \leq 4$ 、 $6 \leq B \leq 10$ 、 $0 \leq C \leq 0.1$ 、 $0 \leq Si \leq 0.1$ 、残部が不可避不純物からなるホウ化物析出物と、を含み、

当該ホウ化物析出物は、合金皮膜全体の20vol%以上40vol%以下の比率で合金皮膜中に存在していることを特徴とする合金皮膜、

(6) 質量%で、 $10 \leq Cr \leq 30$ 、 $15 \leq Ni \leq 40$ 、 $0.1 \leq C \leq 0.9$ 、 $0.3 \leq Si \leq 2$ 、 $1.5 \leq B \leq 3.5$ 、残部がFe及び不可避不純物からなる合金皮膜であって、

質量%で、 $50 \leq Fe \leq 65$ 、 $0 < Cr \leq 16$ 、 $20 \leq Ni \leq 35$ 、 $0 \leq B \leq 0.5$ 、 $0 < C \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq Si \leq 2$ 、残部が不可避不純物からなり、 Ni_3B を含まない母相と、

質量%で、 $30 \leq Fe \leq 55$ 、 $30 \leq Cr \leq 60$ 、 $0 \leq Ni \leq 4$ 、 $6 \leq B \leq 10$ 、 $0 \leq C \leq 0.1$ 、 $0 \leq Si \leq 0.1$ 、残部が不可避不純物からなるホウ化物析出物と、を含み、

当該ホウ化物析出物は、合金皮膜全体の20vol%以上40vol%以下の比率で合金皮膜中に存在していることを特徴とする合金皮膜。

[12] [11]に記載の伝熱管を有する焼却炉。

[13] [11]に記載の伝熱管を有するボイラ。

[14] 質量%で、 $10 \leq Cr \leq 40$ 、 $15 \leq Ni \leq 50$ 、 $0.03 \leq C \leq 0.9$ 、 0.3

$\leq S i \leq 2$ 、 $1.5 \leq B \leq 3.5$ 、残部がFe及び不可避不純物からなるFe基合金であって、

質量%で、 $50 \leq Fe \leq 65$ 、 $0 < Cr \leq 16$ 、 $20 \leq Ni \leq 35$ 、 $0 \leq B \leq 0.5$ 、 $0 < C \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq S i \leq 2$ 、残部が不可避不純物からなる母相と、

質量%で、 $30 \leq Fe \leq 55$ 、 $30 \leq Cr \leq 60$ 、 $0 \leq Ni \leq 4$ 、 $6 \leq B \leq 10$ 、 $0 \leq C \leq 0.1$ 、 $0 \leq S i \leq 0.1$ 、残部が不可避不純物からなるホウ化物析出物と、を含み、

当該ホウ化物析出物は、当該合金全体の20vol%以上40vol%以下の比率で当該母相中に存在している前記Fe基合金の粉末を溶射して、溶射皮膜を形成する工程と、

当該溶射皮膜を、当該Fe基合金の母相の液相線温度と固相線温度との間の温度で高周波誘導加熱して再溶融処理を行なう工程と、を含み、

合金皮膜を形成することを特徴とする、合金皮膜の製造方法。

発明の効果

[0021]

本発明のFe基合金は、廃棄物、バイオマス焼却炉やボイラなど、塩化物が関与する厳しい高温における腐食環境や腐食摩耗環境下でも、プロテクターのように熱交換器の伝熱効率を著しく損なうこと無しに、伝熱管などの延命化を可能にする合金皮膜を形成することができる。その結果、伝熱管の熱交換効率を低下させることなく、かつ部材の延命化による装置稼働率を高めた焼却炉やボイラを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0022]

[図1] 耐腐食性耐摩耗性試験に用いた装置の概略説明図。

[図2] 6種の合金の断面組織観察写真。

[図3] NiのEPMAマップ分析写真。

[図4] Fe-35Ni合金のEPMAマップ分析写真。

[図5] Fe-65Ni合金のEPMAマップ分析写真。

[図6] Ni-25Cr合金のEPMAマップ分析写真。

[図7] Fe-25Cr合金のEPMAマップ分析写真。

[図8] Ni-xFe-5Cr合金のE-C試験結果を示すグラフ。

[図9] 純NiとNi-92Ni₃B合金のE-C試験結果を示すグラフ。

[図10] E-C試験後の(a) 純Niと(b) Ni-92Ni₃B合金の表面のSEM観察写真。

[図11] ホウ化物主体の析出物と炭化物主体の析出物のE-C試験結果を示すグラフ。

[図12] 母相Cr濃度が高い合金の耐高温E-C試験結果を示すグラフ。

[図13] 母相Cr濃度が低い合金の耐高温E-C試験結果を示すグラフ。

[図14] 合金皮膜中析出物の容積比率とE-C試験結果を示すグラフ。

[図15] 実施例による各種合金のE-C試験結果を示すグラフ。

[図16] Fe-20Ni-20Cr-2.6B-1Si-0.5C (wt. %) の組織観察写真。

[図17] Fe-20Ni-15Cr-2.6B-1Si-0.5C (wt. %) の組織観察写真。

[図18] Fe-20Ni-25Cr-2.6B-1Si-0.5C (wt. %) の組織観察写真。

[図19] Fe-25Ni-20Cr-2.6B-1Si-0.5C (wt. %) の組織観察写真。

[図20] Fe-15Cr-20Ni-2.6B-1Si-0.5C (wt. %) の合金粉末を用いて行った溶射及び再溶融処理の状況を示す写真。

[図21] 各再溶融処理温度における合金皮膜のマイクロ스코プ観察写真。

発明を実施するための形態

[0023]

まず、本明細書に記載の各種試験条件について説明する。

[0024]

[耐腐食性耐摩耗性試験 (以下「E-C試験」と略すこともある。)]

アーク溶解で作製した合金から1mm厚の試験片を切り出し、SiC研磨紙で表裏面を研磨し、最終的に#1200の研磨紙で研磨したのち実験に供した。図1に示すように、試験片(サンプル)をサンプルホルダ先端に固定し、KCl-50mol%NaCl塩を0.5wt%含有した砂が入った石英管内に挿入した。700℃まで加熱した砂を装置下部から40

0℃の圧縮空気を25L/minで吹き込むことで流動させ、衝突角度45°で衝突させた。実機環境と同様な雰囲気と試料間の温度勾配をつけるため、サンプルホルダ内部に冷却水を循環させ、試料表面温度は330～350℃とした。試験中、装置下部に設置したNaCl-40KCl-20mol%CaCl₂混合塩の蒸気を用いて、砂中に塩を連続的に供給した。50時間毎に砂の補充および塩の交換を行い、最長250時間まで試験を行った。試験前後の質量変化を測定し、腐食摩耗量(mg/cm²)を算出した。

[0025]

[腐食試験]

試験片を研磨紙を用いて研磨し、最終的に砥粒サイズ3μmのダイヤモンド研磨剤で研磨し、1wt.%の混合塩(NaCl-40KCl-20mol%CaCl₂)を含む砂中で埋没試験を実施した。埋没試験は、るつぼの中に混合塩を入れ、一定の深さの箇所試験片を埋めて、混合塩を流動させずに、高温で腐食させる試験(JIS Z2293 2004)であり、摩耗のない腐食のみによって形成される酸化皮膜を観察する。試験温度は480℃、時間は最大49時間まで実施した。SEMを用いて断面組織観察およびEPMAを用いてマップ分析を実施した。

[0026]

次に、本発明のFe基合金について説明する。

(1) Fe基合金

本発明のFe基合金は、高温での耐腐食性耐摩耗性を向上させた合金皮膜を形成するための溶射合金として好適であり、質量%で、 $10 \leq Cr \leq 40$ 、 $15 \leq Ni \leq 50$ 、 $0.03 \leq C \leq 0.9$ 、 $0.3 \leq Si \leq 2$ 、 $1.5 \leq B \leq 3.5$ 、残部がFe及び不可避不純物からなることを特徴とする。以下、各元素の含有量について説明する。

[0027]

[Fe]

本発明のFe基合金は、Feを主成分とする。Feは一般的にはNiに比べ耐食性が劣り、特に高温塩化腐食特性はNiに大きく劣ることが知られている。Fe単独では高塩素分圧環境での耐食性が著しく低下し、かつ融点上昇により施工性が低下する。しかし、本発明者らは、Fe主体の酸化皮膜が高温での耐腐食性耐摩耗性に優れること、含まれる塩素分圧が低

い場合は、Feを含む方が耐食性は向上し、耐腐食性耐摩耗性が大幅に上昇することを見出した。

[0028]

Feのみ、Niのみ、Fe-35Ni、Fe-65Ni、Fe-25Cr、Ni-25Cr（合金についてはいずれもwt%表示）について、腐食試験を行い、断面組織観察及びEPMAマップ分析を行った。

[0029]

6種の合金の断面組織観察結果を図2（2000倍）に示す。

Feのみ（Fe×2000）では全体にわたって腐食が進行していること、Niのみ（Ni×2000）では表面で腐食が進行すること、Fe-35Ni合金（Fe-35Ni×2000）ではFeのみ又はNiよりも腐食は少なく、表面層にわずかな腐食が進行すること、Fe-65Ni合金（Fe-65Ni×2000）ではFe-35Ni合金よりも腐食の進行が抑制されていることが認められる。Ni-25Cr合金（Ni-25Cr×2000）とFe-25Cr合金（Fe-25Cr×2000）では合金と皮膜界面に腐食を促進させるClの濃縮が認められず、Crを添加することでClの濃縮を抑制させることが確認できる。

[0030]

NiのEPMAマップ分析写真を図3に示す。Niのみでは、ニッケル層の表面に酸化ニッケル層が形成され、酸化ニッケル層とニッケル層との間にClが濃縮していることが認められる。

[0031]

Fe-35Ni合金のEPMAマップ分析写真を図4に、Fe-65Ni合金のEPMAマップ分析写真を図5に示す。図4及び5よりFe-Ni合金では、鉄層の上にニッケル層が積層され、鉄層とニッケル層との間及びニッケル層の表面に酸化鉄が形成されている。図4と図5を比較すると、Fe-65Ni（図5）ではClの浸入が認められず、Fe-35Ni（図4）では酸化鉄層及びニッケル層にわずかにClの浸入が認められるが、Ni（図3）と対比すると、Clの濃縮の程度は低く、Fe-Ni合金では、表面に形成される酸化鉄層がClの浸入を阻止できるといえる。

[0032]

参考として、Ni-25Cr合金のEPMAマップ分析写真を図6に、Fe-25Cr合金のEPMAマップ分析写真を図7に示す。図6及び図7においてClの濃縮は認められず、Ni-25Cr合金（図6）では、全体にNiとCrが共存し、表面のNi及びCrの酸化物層の形成が認められる。Fe-25Cr合金（図7）では、全体に亘ってFeとCrが共存し、表面に鉄酸化物及びクロム酸化物の形成が認められる。図6及び7の表面の欠損は、観察試験片作製時の研磨によるものである。図2～7より、Fe基合金とすることによって、表面に酸化鉄層が形成され、従来公知の耐食性合金よりも耐腐食性耐摩耗性が改善されているといえる。また、図2～7より、Fe及びNiを含む合金では表面の酸化物層に欠損が認められず、剥離抑制効果があるといえる。

[0033]

Ni-xFe-5Cr (wt%表示)合金のFe含有量xを質量%で5%、10%、30%、60wt%、80%に変えて、50時間経過時に砂の補充および塩の交換を行い、100時間までE-C試験を行った結果を図8に示す。図8から、Fe含有量が多くなるほど減肉量が低下し、Fe含有量が質量%で10%、好ましくは30%以上のNi-Fe-Cr合金は減肉量が著しく低下し、耐腐食性耐摩耗性に優れることが確認できている。したがって、Ni-Fe-Cr合金におけるFe含有量は10質量%以上、好ましくは30質量%以上とすることが望ましい。

[0034]

[Ni]

本発明のFe基合金は、Niを15質量%以上50質量%以下、好ましくは40質量%以下、より好ましくは20質量%以上25質量%以下含む。Niは、耐食性に優れ、特に高温の塩化腐食特性に優れることが知られており、通常はNi含有量が多いほど材料特性が優れると考えられている。その反面、Niは高価なため、コストの観点から添加量を減らすことが望ましい。

[0035]

純NiとNi-92Ni₃B (vol%表示)合金を用いて、50時間までE-C試験を行った結果を図9に示し、E-C試験後の合金表面のSEM観察写真を図10に示す。図9(a)は合金の腐食摩耗量の対比、図9(b)は減肉量の対比を示す。図9から、Ni₃Bを含むN

i 合金の方が減肉量及び厚さ減少ともに大きいことがわかる。図10 (b)において、白色に輝く粗大な点は、Bが酸化した B_2O_3 (ホウ酸) と、珪砂及び酸化ナトリウムなどと反応して形成されたホウ酸ガラスと考えられる。ホウ酸ガラスは融点が450℃程度と低いため、E-C試験中に半融体のようになり、揮発もしくは動化して減肉しやすくなったと考えられる。図9及び10から、 Ni_3B は耐腐食性耐摩耗性を低下させることが確認できた。したがって、 Ni_3B 共晶をできる限り形成させないようにNi及びBのバランスを規制し得る含有量とすることが望ましい。

[0036]

[Cr]

本発明のFe基合金は、Crを10質量%以上40質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは15質量%以上25質量%以下含む。Crは高温での耐食性を維持するために不可欠な元素であるが、多過ぎると融点上昇による皮膜施工性の悪化を招く。後述するように、CrはBやCと析出物 (Crホウ化物及びCr炭化物) を形成して、合金の硬度を上げて耐摩耗性を向上させることが確認できている。したがって、Crホウ化物及びCr炭化物を含む析出物を形成し得るようにCr、B及びCのバランスを規制し得る含有量とすることが望ましい。

[0037]

[B]

本発明のFe基合金は、Bを1.5質量%以上3.5質量%以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以上3質量%以下含む。Bは施工性 (再溶融性) に不可欠な元素であると共に、Crホウ化物として析出して硬度を向上させる。しかし、Bが多すぎると、ホウ化物として消費されるCrが増えるため、母相の耐食性が低下する。また、Bが多すぎると、硬すぎて脆くなるため、母相及び析出物として適切なCr及びBのバランスを規制し得る含有量とすることが望ましい。上述のように、母相中に Ni_3B 共晶が存在すると耐腐食性耐摩耗性が劣化することが確認できている。したがって、母相中に Ni_3B 共晶を形成させないことが好ましく、母相中のNi及びBのバランスを規制し得る含有量とすることが望ましい。また、後述するように、析出物を20vol%以上40vol%以下とすることが好ましく、このような析出物を形成させるためにもFe基合金中のB含有量は1.5質量%以上3.

5質量%以下が好ましい。

[0038]

[C]

本発明のFe基合金は、Cを0.03質量%以上0.9質量%以下、好ましくは0.1質量%以上0.9質量%以下含む。Cは、硬いCr炭化物などを形成し、硬度を向上させる。しかし、多すぎると母相中のCrが炭化物として消費されすぎてしまい耐食性が劣化するため、母相及び析出物として適切なCr及びCのバランスを規制し得る含有量とすることが望ましい。後述するように、析出物中の炭化物よりホウ化物が耐腐食性耐摩耗性を向上させることが確認できている。したがって、ホウ化物の形成を促進して、炭化物の形成を抑制することができる適切なC及びBのバランスを規制し得る含有量とすることが望ましい。

[0039]

析出物となる炭化物とホウ化物が表1に示す割合となるように作製した合金に対してEーC試験を行った結果を図11に示す。

[0040]

[表1]

表1 ホウ化物主体合金と炭化物主体合金

合金	組成(wt%)	母相(vol%)	炭化物(vol%)	ホウ化物(vol%)
ホウ化物主体	Ni-47.5Cr-2.25B-0.25C	65.1	6.1	28.9
炭化物主体	Ni-47.5Cr-0.5B-1.5C	68.4	26.9	4.8

[0041]

図11より、減肉量を比較すると、ホウ化物主体合金 (boride 主体) より炭化物主体合金 (carbide 主体) の方がわずかに多く、Cr炭化物よりもCrホウ化物の方が耐腐食性耐摩耗性に優れることが確認できる。

[0042]

[Si]

本発明のFe基合金は、Siを0.3質量%以上2質量%以下、好ましくは1.5質量%以下、より好ましくは0.5質量%以上1.5質量%以下含む。Siは、耐酸化性を向上させる元素であり、耐食性向上に寄与する。しかし、多すぎると耐腐食耐摩耗性が低下し、微量塩素

含有環境においては耐腐食性が低下する。また、少なすぎると施工性（再溶融処理）が劣り、十分に再溶融せず、十分に緻密な皮膜を形成できない。

[0043]

本発明のFe基合金は、さらに、質量%で、 $50 \leq Fe \leq 65$ 、 $0 \leq Cr \leq 16$ 、 $20 \leq Ni \leq 35$ 、 $0 \leq B \leq 0.5$ 、 $0 < C \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq Si \leq 2$ 、残部が不可避不純物からなる母相と、

質量%で、 $30 \leq Fe \leq 55$ 、 $30 \leq Cr \leq 60$ 、 $0 \leq Ni \leq 4$ 、 $6 \leq B \leq 10$ 、 $0 \leq C \leq 0.1$ 、 $0 \leq Si \leq 0.1$ 、残部が不可避不純物からなるホウ化物析出物と、を含み、

ホウ化物析出物は母相中に20vol%以上40vol%以下の比率で存在することが好ましい。

[0044]

[母相]

Fe基合金の母相は、質量%で、 $50 \leq Fe \leq 65$ 、 $0 \leq Cr \leq 16$ 、 $20 \leq Ni \leq 35$ 、 $0 \leq B \leq 0.5$ 、 $0 < C \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq Si \leq 2$ 、残部が不可避不純物からなる。

[0045]

[Fe]

本発明のFe基合金の母相は、Feを50質量%以上65質量%以下、好ましくは55質量%以上65質量%以下含む。合金の母相の表面に近い領域に、高温での耐腐食性耐摩耗性に優れるFeの酸化皮膜が形成される。

[0046]

[Cr]

本発明のFe基合金の母相は、Crを0質量%以上16質量%以下、好ましくは5質量%以上16質量%以下含む。Crは、合金の母相よりもCrホウ化物及びCr炭化物として析出物として存在することによって、耐腐食性耐摩耗性を向上させることができる。

[0047]

表2に示す組成の母相Cr濃度が高い合金と低い合金の2種について、それぞれB含有量を0質量%、約2質量%及び約5質量%に変えて、E-C試験を行った結果を図12及び図13に示す。E-C試験は、50時間毎に砂の交換を行う際に質量の変化量を測定した。析出

物及び母相の組成の分析は、複数箇所をE PMAで観察を行い、平均値を求めた。

[0048]

[表 2]

表 2 母相低 Cr 合金と高 Cr 合金の析出物及び母相の成分分布

	組成(wt%)	析出物 (vol%)	母相			150 時間後減肉量 (mg/cm ²)
			Fe (wt%)	Cr(wt%)	B(wt%)	
低 Cr	Fe-7.5Cr	0.0	92.5	7.5	0.0	2.27
	Fe-14.3Cr-2.1B	25.2	88.06	11.45	0.49	1.25
	Fe-22.6Cr-4.7B	48.3	89.16	10.56	0.28	1.96
高 Cr	Fe-18.9Cr	0.0	81.1	18.9	0.0	2.15
	Fe-26.3Cr-2.2B	27.9	79.38	20.46	0.16	1.78
	Fe-35.3Cr-4.7B	50.8	80.94	18.85	0.21	2.68

[0049]

表 2 には、E－C試験 1 5 0 時間後の減肉量を併せて示す。表 2、図 1 2 及び図 1 3 から、母相に B を含まない場合は母相 C r 濃度が高い合金の方が減肉量は少ないが、母相にほぼ同量の B を含む場合は母相 C r 濃度が低い合金の方が減肉量は少なくなることがわかる。

[0050]

[B]

本発明の F e 基合金の母相は、B を 0 質量%以上 0. 5 質量%以下、好ましくは 0. 1 質量%以上 0. 4 質量%以下含む。F e 基合金の母相中に N i ₃ B 共晶が存在すると耐腐食性耐摩耗性が劣化し、C r ホウ化物として析出物中に存在することによって耐腐食性耐摩耗性を向上させることができる。したがって、母相中に存在する B は少ない方が好ましい。

[0051]

[N i]

本発明の F e 基合金の母相は、N i を 2 0 質量%以上 3 5 質量%以下、好ましくは 2 5 質量%以上 3 5 質量%以下含む。上述のように、N i は剥離抑制効果があり、母相中に N i ₃ B 共晶が存在すると耐腐食性耐摩耗性が劣化することが確認できている。したがって、母相中には N i ₃ B 共晶としてではなく、N i として存在することが好ましい。

[0052]

[C]

上述したように、析出物中のC r炭化物は少ない方が耐腐食性耐摩耗性が向上するため、Cは析出するよりも母相中に存在することが好ましい。本発明のF e基合金の母相は、Cを0質量%超過0.5質量%以下、好ましくは0.05質量%以上0.5質量%以下含む。

[0053]

[S i]

S iは、ほぼ母相中に存在する。本発明のF e基合金の母相は、S iを0.5質量%以上2質量%以下、好ましくは0.5質量%以上1.5質量%以下含む。

[0054]

[析出物]

本発明のF e基合金は、母相中に分散して存在する析出物を有する。析出物は合金の20vol%以上40vol%以下、好ましくは25vol%以上35vol%以下を占めることが望ましい。

[0055]

表2に示す組成の各F e基合金について、析出物の割合とE-C試験150時間後の減肉量との関係を図14に示す。表2及び図14に示すように、析出物が20vol%未満又は40vol%を越えると減肉量が多くなり、腐食を十分に抑制できない。また析出物が多い合金は非常に脆く、施工が困難となる。

[0056]

析出物は、質量%で、 $30 \leq F e \leq 55$ 、 $30 \leq C r \leq 60$ 、 $0 \leq N i \leq 4$ 、 $6 \leq B \leq 10$ 、 $0 \leq C \leq 0.1$ 、 $0 \leq S i \leq 0.1$ 、残部が不可避不純物からなるC rホウ化物を含む。析出物は主としてC rホウ化物であるが、不可避免的に生成されるC r炭化物が少量存在していてもよい。上述のように、C r炭化物よりもC rホウ化物の方が耐腐食性耐摩耗性を向上させることが確認できている。

[0057]

[F e]

析出物であるC rホウ化物は、F eを30質量%以上55質量%以下、好ましくは35質

量%以上5.5質量%以下含む。

[0058]

[Cr]

析出物であるCrホウ化物は、Crを3.0質量%以上6.0質量%以下、好ましくは3.5質量%以上6.0質量%以下含む。Crは炭化物又はホウ化物として存在し得るが、本発明においては耐腐食性耐摩耗性向上のためにCrホウ化物として存在することが好ましい。

[0059]

[Ni]

析出物であるCrホウ化物は、Niを0.1質量%以上4.0質量%以下、好ましくは1.0質量%以上3.5質量%以下含む。

[0060]

[B]

Bは、耐腐食性耐摩耗性向上のために、母相中に存在するよりもCrホウ化物として析出物中に存在することが好ましい。析出物であるCrホウ化物は、Bを6.0質量%以上10.0質量%以下、好ましくは6.5質量%以上9.5質量%以下含む。

[0061]

[C]

Cは、Cr炭化物として析出物中に存在するよりも母相中に存在することが好ましい。析出物は、Cを0.1質量%以上0.5質量%以下、好ましくは0.1質量%以上0.2質量%以下含むことがあり得る。析出物中のCは少ない程好ましい。

[0062]

[Si]

Siは、析出せず母相中に存在することが好ましい。析出物は、Siを0.1質量%以上0.5質量%以下、好ましくは0.1質量%以上0.2質量%以下含む。

[0063]

本発明のFe基合金を用いて、基材上に高温での耐腐食性耐摩耗性に優れる合金皮膜を形成することができる。以下、本発明の合金皮膜について説明する。

[0064]

(2) 合金皮膜

本発明の合金皮膜は、質量%で、 $10 \leq Cr \leq 40$ 、 $15 \leq Ni \leq 50$ 、 $0.03 \leq C \leq 0.9$ 、 $0.3 \leq Si \leq 2$ 、 $1.5 \leq B \leq 3.5$ 、残部がFe及び不可避不純物からなることを特徴とする。各元素の詳細はFe基合金に関して上述したとおりである。

[0065]

また、本発明の合金皮膜は、質量%で、 $10 \leq Cr \leq 30$ 、 $15 \leq Ni \leq 40$ 、 $0.1 \leq C \leq 0.9$ 、 $0.3 \leq Si \leq 2$ 、 $1.5 \leq B \leq 3.5$ 、残部がFe及び不可避不純物からなることを特徴とする。各元素の詳細はFe基合金に関して上述したとおりである。

[0066]

さらに、本発明の合金皮膜は、質量%で、 $50 \leq Fe \leq 65$ 、 $0 < Cr \leq 16$ 、 $20 \leq Ni \leq 35$ 、 $0 \leq B \leq 0.5$ 、 $0 < C \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq Si \leq 2$ 、残部が不可避不純物からなる母相と、

質量%で、 $30 \leq Fe \leq 55$ 、 $30 \leq Cr \leq 60$ 、 $0 \leq Ni \leq 4$ 、 $6 \leq B \leq 10$ 、 $0 \leq C \leq 0.1$ 、 $0 \leq Si \leq 0.1$ 、残部が不可避不純物からなるホウ化物析出物と、を含み、

当該析出物は、当該合金皮膜の20vol%以上40vol%以下の比率で当該母相中に存在していることが好ましい。各元素、母相及び析出物の詳細はFe基合金に関して上述したとおりである。

[0067]

また、本発明の合金皮膜の表面には、特許文献10の耐食耐摩耗性合金皮膜のこぶ状析出物や特許文献11の耐食耐摩耗性合金皮膜の特定形状の凹凸は形成されない。

[0068]

本発明の合金皮膜は、本発明のFe基合金粉を用いて溶射を行い、高周波誘導加熱により再溶融処理を行うことにより形成することができる。再溶融処理温度は、Fe基合金の母相の液相線温度と固相線温度の間の温度とすることが好ましく、たとえば1100℃以上1250℃以下、好ましくは1150℃以上1200℃以下の再溶融処理温度とすることが好ましい。Fe-20Ni-15Cr-2.6B-1Si-0.5Cの組成を有するFe基合金粉末を用いる場合には、再溶融処理温度を1160℃以上1180℃以下とすることが好ましい。

[0069]

本発明のFe基合金を用いて、基材上に合金皮膜を形成することによって、高温腐食環境における耐腐食性耐摩耗性を改善することができる。よって、本発明は、本発明の合金皮膜を有する伝熱管、当該伝熱管を有する熱交換器、焼却炉、ボイラも提供する。

実施例

[0070]

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0071]

表3に示す4種の組成を有する合金及び比較例としてNi-30Fe-20Cr-5.5B-1Si-0.5Cの溶射材を用いて、EPMAによる組成分析を行い、上述のE-C試験を100時間実施し、E-C試験後の組織のSEM観察を行った。E-C試験結果を図15に示し、E-C試験前の組織観察写真を図16～図19に示す。なお、図15には、参考としてNi-30Fe-20Cr-5.5B-1Si-0.5Cアーク材のE-C試験結果も併せて示す。

[0072]

図15に示すように、本発明の4種のFe基合金(Fe-20Ni-20Cr-2.6B-1Si-0.5C、Fe-20Ni-15Cr-2.6B-1Si-0.5C、Fe-25Ni-20Cr-2.6B-1Si-0.5C、Fe-20Ni-25Cr-2.6B-1Si-0.5C)は、従来の合金(Ni-30Fe-20Cr-5.5B-1Si-0.5C溶射材)と比較すると、いずれも減肉量が減少し、耐腐食性耐摩耗性に優れることが確認できる。

[0073]

図16～図19において、析出物割合は30vol%程度(32.8vol%～33.4vol%)となり、目標の割合を達成した。アーク溶解を用いて合金を作製したため組織にややばらつきが見られるが、EPMAによる組成分析の結果、析出物はホウ化物であることが確認できた。

[0074]

[表 3]
表 3 各合金の組成並びに母相及び析出物の組成

合金組成 (wt%)	析出物 (vol%)		組成 (wt%)						
			Fe	Ni	Cr	C	Si	B	
Fe-20Ni-20Cr-2.6B-1Si-0.5C	32.8	析出物	41.15	2.51	48.38	0.00	0.02	7.94	
		母相	60.63	25.71	11.80	0.44	1.26	0.16	
Fe-20Ni-15Cr-2.6B-1Si-0.5C	33.4	析出物	53.44	3.22	36.32	0.00	0.01	7.01	
		母相	64.36	26.19	7.75	0.43	1.04	0.43	
Fe-25Ni-20Cr-2.6B-1Si-0.5C	33.2	析出物	37.98	2.79	51.73	0.00	0.01	7.49	
		母相	56.46	31.53	11.76	0.09	0.99	0.17	
Fe-20Ni-25Cr-2.6B-1Si-0.5C	33.3	析出物	33.20	1.88	56.59	0.00	0.01	8.33	
		母相	57.21	26.06	15.17	0.24	1.01	0.31	
Ni-30Fe-20Cr-5.5B-1Si-0.5C 溶射材	36.0	炭化物	26.33	9.29	49.42	11.69	0.01	3.27	
		ホウ化物	6.54	5.42	60.40	2.35	0.12	25.16	
		Ni ₃ B	27.72	50.00	9.83	3.30	0.03	9.11	
		母相	32.56	58.00	5.78	1.90	1.33	0.43	

[0075]

表4に示す4種の組成を有する合金の析出物の含有割合を確認した。本発明のFe基合金である実施例1と2は、析出物が20vol%以上40vol%以下の範囲内にあるが、Bの含有量が3.5wt%を超える比較例1及び2は析出物が40vol%を超過していた。

[0076]

[表4]

表4 合金組成と析出物割合

	合金組成(wt%)	析出物 (vol%)
実施例1	Fe-15Cr-20Ni-2.6B-1Si-0.5C	31.2
実施例2	Fe-10Cr-20Ni-3.2B-1Si-0.5C	37.4
比較例1	Fe-15Cr-20Ni-3.6B-1Su-0.5C	44.3
比較例2	Fe-20Cr-20Ni-4.0B-1Si-0.5C	42.7

[0077]

Fe-15Cr-20Ni-2.6B-1Si-0.5C (wt. %) の合金粉末を用いて溶射を行い、高周波誘導加熱により再熔融処理を行ない、合金皮膜を形成した。再熔融処理温度は、図20に示すように1120℃から1200℃まで20℃ごとに变化させた。各温度での再熔融処理後の合金皮膜の断面のマイクロ스코プ観察写真を図21に示す。

[0078]

再熔融処理温度が1120℃及び1140℃では、合金粉末が完全に溶解せず、溶射した粉末粒子が残っていた。再熔融処理温度が1160℃及び1180℃では、溶射した粉末粒子が完全に溶解していた。再熔融処理温度が1200℃では、表面が波打ち、均一な合金皮膜を形成できなかった。したがって、Fe-15Cr-20Ni-2.6B-1Si-0.5C (wt. %) の合金粉末を用いる場合の再熔融処理温度は1140℃超過1200℃未満、好ましくは1150℃以上1190℃以下、より好ましくは1160℃以上1180℃以下となる。

[0079]

再熔融処理温度は、溶射した合金粉末が完全に再熔融して、均一な表面を形成できる温度

とすることが必要であり、合金粉末の母相の固相線温度と液相線温度との間の温度とすることが好ましい。

請求の範囲

[請求項1]

質量%で、 $10 \leq Cr \leq 40$ 、 $15 \leq Ni \leq 50$ 、 $0.03 \leq C \leq 0.9$ 、 $0.3 \leq Si \leq 2$ 、 $1.5 \leq B \leq 3.5$ 、残部がFe及び不可避不純物からなることを特徴とするFe基合金。

[請求項2]

質量%で、 $10 \leq Cr \leq 30$ 、 $15 \leq Ni \leq 40$ 、 $0.1 \leq C \leq 0.9$ 、 $0.3 \leq Si \leq 2$ 、 $1.5 \leq B \leq 3.5$ 、残部がFe及び不可避不純物からなることを特徴とするFe基合金。

[請求項3]

Feを10質量%以上含むことを特徴とする請求項1又は2に記載のFe基合金。

[請求項4]

Feを30質量%以上含むことを特徴とする請求項1又は2に記載のFe基合金。

[請求項5]

質量%で、 $50 \leq Fe \leq 65$ 、 $0 < Cr \leq 16$ 、 $20 \leq Ni \leq 35$ 、 $0 \leq B \leq 0.5$ 、 $0 < C \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq Si \leq 2$ 、残部が不可避不純物からなる母相と、

質量%で、 $30 \leq Fe \leq 55$ 、 $30 \leq Cr \leq 60$ 、 $0 \leq Ni \leq 4$ 、 $6 \leq B \leq 10$ 、 $0 \leq C \leq 0.1$ 、 $0 \leq Si \leq 0.1$ 、残部が不可避不純物からなるホウ化物析出物と、を含み、

当該ホウ化物析出物は、当該合金全体の20vol%以上40vol%以下の比率で当該母相中に存在していることを特徴とする請求項1又は2に記載のFe基合金。

[請求項6]

質量%で、 $50 \leq Fe \leq 65$ 、 $0 < Cr \leq 16$ 、 $20 \leq Ni \leq 35$ 、 $0 \leq B \leq 0.5$ 、 $0 < C \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq Si \leq 2$ 、残部が不可避不純物からなり、 Ni_3B を含まない母相と、

質量%で、 $30 \leq Fe \leq 55$ 、 $30 \leq Cr \leq 60$ 、 $0 \leq Ni \leq 4$ 、 $6 \leq B \leq 10$ 、 $0 \leq C \leq 0.1$ 、 $0 \leq Si \leq 0.1$ 、残部が不可避不純物からなるホウ化物析出物と、を含み、

当該ホウ化物析出物は、当該合金全体の20vol%以上40vol%以下の比率で当該母相中に存在していることを特徴とする請求項1又は2に記載のFe基合金。

[請求項7]

質量%で、 $10 \leq Cr \leq 40$ 、 $15 \leq Ni \leq 50$ 、 $0.03 \leq C \leq 0.9$ 、 $0.3 \leq Si \leq$

2、 $1.5 \leq B \leq 3.5$ 、残部がFe及び不可避不純物からなることを特徴とする合金皮膜。

[請求項8]

質量%で、 $10 \leq Cr \leq 30$ 、 $15 \leq Ni \leq 40$ 、 $0.1 \leq C \leq 0.9$ 、 $0.3 \leq Si \leq 2$ 、 $1.5 \leq B \leq 3.5$ 、残部がFe及び不可避不純物からなることを特徴とする合金皮膜。

[請求項9]

質量%で、 $50 \leq Fe \leq 65$ 、 $0 < Cr \leq 16$ 、 $20 \leq Ni \leq 35$ 、 $0 \leq B \leq 0.5$ 、 $0 < C \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq Si \leq 2$ 、残部が不可避不純物からなる母相と、

質量%で、 $30 \leq Fe \leq 55$ 、 $30 \leq Cr \leq 60$ 、 $0 \leq Ni \leq 4$ 、 $6 \leq B \leq 10$ 、 $0 \leq C \leq 0.1$ 、 $0 \leq Si \leq 0.1$ 、残部が不可避不純物からなるホウ化物析出物と、を含み、

当該ホウ化物析出物は、当該合金皮膜の20vol%以上40vol%以下の比率で当該母相中に存在していることを特徴とする請求項7又は8に記載の合金皮膜。

[請求項10] 質量%で、 $50 \leq Fe \leq 65$ 、 $0 < Cr \leq 16$ 、 $20 \leq Ni \leq 35$ 、 $0 \leq B \leq 0.5$ 、 $0 < C \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq Si \leq 2$ 、残部が不可避不純物からなり、 Ni_3B を含まない母相と、

質量%で、 $30 \leq Fe \leq 55$ 、 $30 \leq Cr \leq 60$ 、 $0 \leq Ni \leq 4$ 、 $6 \leq B \leq 10$ 、 $0 \leq C \leq 0.1$ 、 $0 \leq Si \leq 0.1$ 、残部が不可避不純物からなるホウ化物析出物と、を含み、

当該ホウ化物析出物は、合金皮膜全体の20vol%以上40vol%以下の比率で合金皮膜中に存在していることを特徴とする請求項7又は8に記載の合金皮膜。

[請求項11]

下記(1)～(6)のいずれか1の合金皮膜を具備する伝熱管。

(1) 質量%で、 $10 \leq Cr \leq 40$ 、 $15 \leq Ni \leq 50$ 、 $0.03 \leq C \leq 0.9$ 、 $0.3 \leq Si \leq 2$ 、 $1.5 \leq B \leq 3.5$ 、残部がFe及び不可避不純物からなることを特徴とする合金皮膜、

(2) 質量%で、 $10 \leq Cr \leq 30$ 、 $15 \leq Ni \leq 40$ 、 $0.1 \leq C \leq 0.9$ 、 $0.3 \leq Si \leq 2$ 、 $1.5 \leq B \leq 3.5$ 、残部がFe及び不可避不純物からなることを特徴とする合金皮膜、

(3) 質量%で、 $10 \leq Cr \leq 40$ 、 $15 \leq Ni \leq 50$ 、 $0.03 \leq C \leq 0.9$ 、 $0.3 \leq Si \leq 2$ 、 $1.5 \leq B \leq 3.5$ 、残部がFe及び不可避不純物からなる合金皮膜であって、

質量%で、 $50 \leq \text{Fe} \leq 65$ 、 $0 < \text{Cr} \leq 16$ 、 $20 \leq \text{Ni} \leq 35$ 、 $0 \leq \text{B} \leq 0.5$ 、 $0 < \text{C} \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq \text{Si} \leq 2$ 、残部が不可避不純物からなる母相と、

質量%で、 $30 \leq \text{Fe} \leq 55$ 、 $30 \leq \text{Cr} \leq 60$ 、 $0 \leq \text{Ni} \leq 4$ 、 $6 \leq \text{B} \leq 10$ 、 $0 \leq \text{C} \leq 0.1$ 、 $0 \leq \text{Si} \leq 0.1$ 、残部が不可避不純物からなるホウ化物析出物と、を含み、

当該ホウ化物析出物は、合金皮膜全体の20vol%以上40vol%以下の比率で当該母相中に存在していることを特徴とする合金皮膜、

(4) 質量%で、 $10 \leq \text{Cr} \leq 30$ 、 $15 \leq \text{Ni} \leq 40$ 、 $0.1 \leq \text{C} \leq 0.9$ 、 $0.3 \leq \text{Si} \leq 2$ 、 $1.5 \leq \text{B} \leq 3.5$ 、残部がFe及び不可避不純物からなる合金皮膜であって、

質量%で、 $50 \leq \text{Fe} \leq 65$ 、 $0 < \text{Cr} \leq 16$ 、 $20 \leq \text{Ni} \leq 35$ 、 $0 \leq \text{B} \leq 0.5$ 、 $0 < \text{C} \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq \text{Si} \leq 2$ 、残部が不可避不純物からなる母相と、

質量%で、 $30 \leq \text{Fe} \leq 55$ 、 $30 \leq \text{Cr} \leq 60$ 、 $0 \leq \text{Ni} \leq 4$ 、 $6 \leq \text{B} \leq 10$ 、 $0 \leq \text{C} \leq 0.1$ 、 $0 \leq \text{Si} \leq 0.1$ 、残部が不可避不純物からなるホウ化物析出物と、を含み、

当該ホウ化物析出物は、合金皮膜全体の20vol%以上40vol%以下の比率で当該母相中に存在していることを特徴とする合金皮膜、

(5) 質量%で、 $10 \leq \text{Cr} \leq 40$ 、 $15 \leq \text{Ni} \leq 50$ 、 $0.03 \leq \text{C} \leq 0.9$ 、 $0.3 \leq \text{Si} \leq 2$ 、 $1.5 \leq \text{B} \leq 3.5$ 、残部がFe及び不可避不純物からなる合金皮膜であって、

質量%で、 $50 \leq \text{Fe} \leq 65$ 、 $0 < \text{Cr} \leq 16$ 、 $20 \leq \text{Ni} \leq 35$ 、 $0 \leq \text{B} \leq 0.5$ 、 $0 < \text{C} \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq \text{Si} \leq 2$ 、残部が不可避不純物からなり、 Ni_3B を含まない母相と、

質量%で、 $30 \leq \text{Fe} \leq 55$ 、 $30 \leq \text{Cr} \leq 60$ 、 $0 \leq \text{Ni} \leq 4$ 、 $6 \leq \text{B} \leq 10$ 、 $0 \leq \text{C} \leq 0.1$ 、 $0 \leq \text{Si} \leq 0.1$ 、残部が不可避不純物からなるホウ化物析出物と、を含み、

当該ホウ化物析出物は、合金皮膜全体の20vol%以上40vol%以下の比率で合金皮膜中に存在していることを特徴とする合金皮膜、

(6) 質量%で、 $10 \leq \text{Cr} \leq 30$ 、 $15 \leq \text{Ni} \leq 40$ 、 $0.1 \leq \text{C} \leq 0.9$ 、 $0.3 \leq \text{Si} \leq 2$ 、 $1.5 \leq \text{B} \leq 3.5$ 、残部がFe及び不可避不純物からなる合金皮膜であって、

質量%で、 $50 \leq \text{Fe} \leq 65$ 、 $0 < \text{Cr} \leq 16$ 、 $20 \leq \text{Ni} \leq 35$ 、 $0 \leq \text{B} \leq 0.5$ 、 $0 < \text{C} \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq \text{Si} \leq 2$ 、残部が不可避不純物からなり、 Ni_3B を含まない母相と、

質量%で、 $30 \leq \text{Fe} \leq 55$ 、 $30 \leq \text{Cr} \leq 60$ 、 $0 \leq \text{Ni} \leq 4$ 、 $6 \leq \text{B} \leq 10$ 、 $0 \leq \text{C} \leq 0.1$ 、 $0 \leq \text{Si} \leq 0.1$ 、残部が不可避不純物からなるホウ化物析出物と、を含み、

当該ホウ化物析出物は、合金皮膜全体の20vol%以上40vol%以下の比率で合金皮膜中に存在していることを特徴とする合金皮膜。

[請求項12]

請求項11に記載の伝熱管を有する焼却炉。

[請求項13]

請求項11に記載の伝熱管を有するボイラ。

[請求項14]

質量%で、 $10 \leq Cr \leq 40$ 、 $15 \leq Ni \leq 50$ 、 $0.03 \leq C \leq 0.9$ 、 $0.3 \leq Si \leq 2$ 、 $1.5 \leq B \leq 3.5$ 、残部がFe及び不可避不純物からなるFe基合金であって、

質量%で、 $50 \leq Fe \leq 65$ 、 $0 < Cr \leq 16$ 、 $20 \leq Ni \leq 35$ 、 $0 \leq B \leq 0.5$ 、 $0 < C \leq 0.5$ 、 $0.5 \leq Si \leq 2$ 、残部が不可避不純物からなる母相と、

質量%で、 $30 \leq Fe \leq 55$ 、 $30 \leq Cr \leq 60$ 、 $0 \leq Ni \leq 4$ 、 $6 \leq B \leq 10$ 、 $0 \leq C \leq 0.1$ 、 $0 \leq Si \leq 0.1$ 、残部が不可避不純物からなるホウ化物析出物と、を含み、

当該ホウ化物析出物は、当該Fe基合金全体の20vol%以上40vol%以下の比率で当該母相中に存在しているFe基合金の粉末を溶射して、溶射皮膜を形成し、

当該溶射皮膜を、当該Fe基合金の母相の液相線温度と固相線温度との間の温度で高周波誘導加熱して再溶融処理を行ない、

合金皮膜を形成することを特徴とする、合金皮膜の製造方法。