超高温ガスタービン用先進高温材料の開発と今後の課題

新田 明人

財団法人電力中央研究所狛江研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 11 (2000), pp. 958-964
Special Issue on Advanced High Temperature Materials
© 2000 The Japan Institute of Metals

Current Status and Future Work in the Development of Advanced Materials for Gas Turbine Components used at Very High Temperatures

Akito Nitta

Komae Research Laboratory, Central Research Institute of Electric Power Industry(CRIEPI), Komae 201-8511

Increased turbine inlet temperature (TIT) leads to improvement in the thermal efficiency of gas turbines. At present, Japanese national projects for the development of high-temperature gas turbines with a TIT of 1700°C are being pursued from the perspective of global environmental preservation, so as to reduce the emission of greenhouse gases such as carbon dioxide. One of the most important aspects of these projects is the development of materials for application in very high temperature components such as blades and vanes in gas turbines. This paper describes the current situation and future plans with respect to development of such materials by means of a review of the status of Japanese national projects.

(Received June 13, 2000; Accepted September 18, 2000)

Keywords: gas turbine, high temperature, materials development, nickel-based superalloy, single crystal, intermetallic compound, ceramic matrix composite, carbon/carbon composite, thermal barrier coating, environmental barrier coating, materials evaluation, steam oxidation

1. はじめに

1997年12月に京都で開催された気候変動枠組条約第3回締約国会議(COP3)において、CO₂などの温室効果ガスを2008-2012年の期間内に、基準年(1990年)レベルに比し、先進国全体で5%、わが国は6%削減するという数値目標が合意された。しかし、わが国のCO₂排出量は1997年、1998年と連続して前年比で減少したが、1998年時点で既に1990年度に比し6%増大している。

このような現状のもとで、環境負荷の小さいエネルギーの導入が必要とされているが、水素は燃焼しても水しかでさず環境負荷が最も小さいことから、その導入・利用拡大への期待は大きく、わが国では、ニューサンシャイン計画の一環として、水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術(WE-NET: World Energy NETwork)計画が1993年度から推進されている。その目的は、世界的に偏在する水力、太陽光、風力等の再生可能な自然エネルギーを水素に転換し、発電・輸送用燃料・都市ガス等に幅広く利用するための技術開発を行うことである。現在、本プロジェクトは1999年度より5カ年計画の第Ⅱ期に入っているが、第Ⅰ期(1993~1998年度)では、最大規模の水素利用技術として水素燃焼タービンを掲げ、タービン入口温度(TIT: Turbine Inlet Temperature) 1700°Cの下で、発電所の所内動力分を含まない熱効率(発電端効率)として60%以上を達成することを目標に要素技術の研究開発が進められた^{1,2)}。また、この第Ⅰ期の成果を反映

し、早期に高効率ガスタービンの実現を図るため、燃料を水素からメタン(液化天然ガス: LNG)に変えた二酸化炭素回収対応クローズド型高効率ガスタービンの研究開発が1999年度より5カ年計画で進められている³⁾。この場合も、水素燃焼タービンと同様、TIT1700°C、発電端効率60%以上を目標としている。因みに、わが国で1999年7月に運転が開始された、燃料がLNGのTIT1450°Cガスタービンを擁する複合発電プラント(出力805 MW)は、所内動力分も含む総合熱効率として50.6%を記録した⁴⁾。これにより、従来のLNG 焚き火力プラントに比べ、燃料費の節減による経済的効果とともに、CO₂排出量を約22%低減できるものと見込まれている。したがって、上記したようなTIT1700°Cガスタービンが実現されれば、その経済ならびに環境保全上の効果は極めて大きいと言える。

このように高効率化を目指す超高温ガスタービンの高温部品には、冷却構造あるいは無冷却構造のいずれを採用する場合にも、それぞれの構造に適合する超高温材料を適用する必要がある。そのため、これらのプロジェクトにおける重要な技術課題の一つとして、タービンの高温化・高性能化に不可欠な超高温材料の開発が挙げられる。

以下では、WE-NET計画の第Ⅰ期のなかで行ってきた、水素燃焼タービン用超高温材料の研究開発の内容および成果について紹介するとともに、二酸化炭素回収対応クローズド型高効率ガスタービンのプロジェクトにも言及し、超高温材料に関わる今後の課題について述べる。

2. WE-NET 第 I 期における超高温材料の研究開発^{5,6)}

2.1 研究開発目標

水素燃焼タービンの開発に不可欠な技術課題の一つである超高温材料技術については、2000°Cの温度条件下で、既存材料の改良や革新により、水素燃焼タービン部品への応用に必要な超高温材料を明らかにするため、各種材料の加工技術、材料特性評価ならびに構造設計適用の基礎的検討を行うことが目標とされた。ここで温度条件は2000°Cとされたが、これは、TIT1700°Cといえども燃焼ガス温度は場所によりその上下200~300°C程度に分布することから、材料の使用環境温度に裕度を持たせるためである。

2.2 研究開発成果

2.2.1 単結晶超合金・繊維強化セラミックスを用いたハイブリッド冷却動翼の開発

Fig. 1⁵⁾にハイブリッド冷却動翼の概念を示す。これは耐熱衝撃に優れ、かつ薄いフォームの成形ならびに冷却孔の形成が可能な軽量の耐熱材料である繊維強化セラミックス(FRC: Fiber Reinforced Ceramics)を断熱層兼高性能な冷却層として用い、TITの高温化に対応しようとするものである。また、強度を受け持つ支柱部には高温破壊の起点となる結晶粒界を排した単結晶(SC: Single Crystal)超合金を用いることで、より一層の高強度(高耐熱)化を図るものである。

ところで、タービン翼の冷却効率 η は燃焼ガス温度を T_g 、材料温度を T_m 、冷却媒体(ここでは、水蒸気)温度を T_c とすると、次式で定義される。

$$\eta = (T_g - T_m) / (T_g - T_c) \quad (1)$$

今、SC支柱部とFRC翼面から成るハイブリッド構造に対し、それぞれの冷却効率 η_{SC} および η_{FRC} をパラメータとして伝熱計算を行うとFig. 2⁵⁾のようになる。これから、 $T_g = 2000^\circ\text{C}$ 、 $T_c = 600^\circ\text{C}$ とし、それぞれの冷却効率を現状レベ

Fig. 1 Conceptual drawing of a hybrid blade structure.

ルの0.6と想定すると、FRCの T_m は1500°Cとなり、その実現は現状のFRCの耐熱性ではかなり困難であると考えられるが、冷却効率が0.7に向上すれば、FRCの T_m は1300°Cとなり、実現の可能性がある。

そこで、SC超合金については、水素・酸素燃焼環境が比較的マイルドで耐食性の向上はさほど必要ないと考え、国産SC超合金TMS63(Ni-6.9Cr-7.5Mo-5.8Al-8.4Ta)をベースに耐食性の向上とクリープ強度の低下をもたらす合金元素のCrを無添加として強度の改善を狙った合金が開発された。その結果、開発SC超合金95-Mod. D(Ni-6Mo-4.8W-5.3Al-0.5Ti-6.0Ta-6.0Re)は、TIT1700°Cタービンの冷却翼用候補材料である米国開発の第2世代SC超合金CMSX-4と比較し、Fig. 3⁵⁾に示すように、ほぼ同等以上の強度特性が確保された。この場合、200 MPa $\times$ 10⁵ h クリープ破断強度に対する耐用温度は約880°Cとなり、Fig. 2 から、FRCの η を0.7程度にできれば、ハイブリッド構造の成立性がうかがわれる。なお、1100°C、200 h の大気中高温酸化試験の結果、開発合金の耐酸化性はCr含有量が10 mass%程度の普通鋳造合金(InconelX-750, IN100)や8 mass%程度の単結晶合金(CMSX-2)と同等であることが確認された。

一方、FRCについては、冷却用小孔の分布が20%以下となる成形技術の開発を進めた。その結果、孔の面積分布が15%となる薄肉中空状FRCの成形が可能となり、さらに気

Fig. 2 Analytical result of heat transfer in the hybrid blade structure.

Fig. 3 Creep rupture strength of a newly developed single crystal superalloy (T : temperature/ $^\circ\text{C}$, t : time to rupture/h).

相反応と液相含浸焼成を用い緻密化を図った。その結果、前者では、室温の引張強度 304 MPa, 圧縮強度 600 MPa が得られ、後者では、それぞれ 427 MPa, 161 MPa となった。今、動翼を想定し、遠心力により FRC に生じる応力を求めると、約 70 MPa となり、いずれの強度もこの応力を上回ることになる。

残された課題は、タービン動翼としての部材化・部品化に向けた、複雑な冷却構造にも適用し得る中空翼鋳造技術、量産化技術等である。

2.2.2 耐熱超合金冷却翼用遮熱コーティングの開発

ここでは、Fig. 4⁵⁾に示すトランスピレーション(しみ出し)冷却構造を想定し、Fig. 5⁵⁾に示すような新概念の遮熱コーティング(TBC: Thermal Barrier Coating)が考案された。すなわち、先ず耐酸化性の確保ならびに基材とセラミックス層の線膨張係数の差により発生する熱応力の緩和のために基材にボンドコーティング(MCrAlY 合金)を施工し、その後加工した冷却孔に炭素を充填する。次に、ボンドコーティングの上にセラミックスと炭素の混合粉末を溶射した後、炭素を燃焼・酸化させて冷却通路を形成するとともに、炭素の混合率に応じて気孔率を制御する。このとき基材には SC 超合金 CMSX-4、ボンドコーティングには CoCrAlY 合金が選定されるとともに、トップコーティングには、気孔率を制御

Fig. 4 Conceptual drawing of a transpiration cooling system.

Fig. 5 Conceptual drawing of a porosity-controlled thermal barrier coating.

するため 8 mass% イットリア (Y_2O_3) で安定化させたジルコニア (YSZ: Yttria Stabilized Zirconia) 粉末および YSZ 粉末(粒径 5 μm 以下の 8 mass% YSZ) を 30 mass% コーティングした炭素粉末(粒径 5~45 μm) の混合粉末材料が選定された。

この混合比の異なる粉末を用いて大気プラズマ溶射により施工したコーティング皮膜の表裏の差圧と空気流量を計測した結果から、膜厚の影響を除くため次式で空気の浸透係数に変換し、それと差圧の関係を求めると Fig. 6⁵⁾ のようになる。

$$Q = kS(P_1^2 - P_2^2) / (2\mu L P_2) \quad (2)$$

ここで、 Q : 空気流量 (cm^3/s), k : 浸透係数 (cm^2), S : 空気の通過面積 (cm^2), μ : 空気の粘度 ($MPa \cdot s$), P_1 : 空気の入口圧力 (MPa), P_2 : 空気の出口圧力 (MPa), L : テストピースの厚さ (cm) である。想定される設計条件から、冷却効率を 0.7, 冷媒流量比を 4% とすると、浸透係数 k は $2 \times 10^{-9} cm^2$ 以上でなければならない。そこで、 k の妥当な値として $2 \times 10^{-9} \sim 3.5 \times 10^{-9} cm^2$ を採ると、圧力損失は 15.7~27.5 kPa となり、通常の高圧タービンにおける圧力損失 (98 kPa 以上) に比べて問題のない値となる。したがって、Fig. 6 の関係から、これを満足する YSZ コート炭素と YSZ の混合粉末の混合比は 2:1~1:2 の範囲内に最適値があることがわかった。

また、別途求めた本 TBC の熱物性値(線膨張係数, 熱伝導率)と冷却通路面積を用いて行った伝熱計算の結果を Fig. 4 に併示しているが、この場合には、TBC 表面温度および界面メタル温度の設定値を満足することとなり、本 TBC 構造が成立する可能性がうかがわれた。

残された課題は、TBC 施工条件の最適化、皮膜特性の均質化、TBC の耐久性・寿命の評価、皮膜強度と流量特性のバランス等である。

2.2.3 弱冷却部品用金属間化合物 ($MoSi_2$) の開発

種々の金属間化合物のうち、耐熱性に優れ、添加元素による強度改善の可能性の高いニッケル化モリブデン ($MoSi_2$) が選定され、高強度・高延性化のための組成改善には W, Al が 1600°C の強度向上に有効であることが明らかにされた。しかし、クリープ強度に関しては、W, Al による改善効果は認

Fig. 6 Relationship between osmotic rate and differential pressure in a coating film applied by plasma spraying.

められたが、弱冷却部品(耐用温度: 1600~1700°C)を想定した場合には強度不足であることが判明した。その結果、MoSi₂系の金属間化合物については、中冷却部品(1200~1400°C)としての高温強度の確保に見通しが得られたが、目標とした弱冷却部品に対しては強度・延性の一層の向上が必要であることから、耐熱性の確保に見通しが得られず1996年度で研究開発を終了した。

2.2.4 弱冷却部品用セラミック基複合材料の開発

セラミックス自体の耐熱性から2000°Cの温度条件下では弱冷却部品としての適用が期待されるセラミック基複合材料(CMC: Ceramic Matrix Composite)については、炭化ケイ素(SiC)の基材(マトリックス)とSiC長繊維から成るCMCを対象に、最新の高耐熱SiC繊維の採用、繊維表面への窒化ホウ素(BN)のコーティングによる界面層の高耐熱・耐環境性の確保、およびマトリックスの緻密化を図ることにより、気孔率および室温曲げ強度を従来材の1/2および2倍とする目標(それぞれ10%以下および250 MPa以上)に対し気孔率約9%および曲げ強度464 MPaとなる耐熱・耐環境性に優れた複合材料が開発された。Fig. 7⁵⁾には、含浸・焼成を7回繰り返して緻密化した後に等方加圧(HIP)処理を行い高密度化させ、気孔率が約9%となった試作材の室温での3点曲げ試験結果を示している。また、同試作材について、1300°Cで1000 hまでと1500°Cで100 hまでの大気中で高温酸化試験を行った後の室温3点曲げ強度も調べられた。いずれも傾向は同様であることから、Fig. 7には1300°Cの結果のみを示しているが、1300°Cの大気中で1000 h酸化させた後も239 MPaの室温曲げ強度を有しており、その強度特性は高温酸化時間200 h以上ではほとんど変化していない。また、Fig. 8⁵⁾には水素燃焼タービン用に必要なコーティングの設計概念を示す。同図において、超高温水蒸気環境中で同CMC材の耐環境性を確保するための耐環境機能コーティングには、アルミナが有効であることがわかった。一方、遮熱性能コーティングには、従来のTBCのトップコーティングに採用されている8 mass%YSZ安定化ジルコニア(ZrO₂)が1100°C以上で焼結し耐熱性が低下することから、その代替材料として、ZrO₂(融点: 約2680°C)より高融点のハフニアHfO₂(融点: 約2810°C)が有望であることがわかった。なお、Fig. 8に概念を示したコーティングについて伝熱計算を行っ

た結果、基材表面の耐用温度を1500°C以下にするには、遮熱コーティング層の厚さは0.3 mm必要であり、このとき遮熱コーティング層表面の温度は1800°Cに達することがわかった。この他、同CMC材による内径50 mm、外径60 mm、長さ220 mmの円筒状の部品を試作し、部品化プロセスの検討も進められた。

一方、Fig. 9⁵⁾に概念を示すセラミックス系多重構造材料についても開発が進められた。同材料は、全体の機械的強度を担う芯部材料、高耐熱性や低熱伝導性等により芯部材料を保護し芯部材料と表面部材料を連結する中間部材料、および耐環境性を担保する表面部材料から成っており、特に強度を担う芯部材料には導電性のある窒化チタン(TiN)を配し、そのき裂進展に伴う電気抵抗の変化から破壊検知機能を付与させている。芯部材料については、BN被覆を施した耐熱SiC繊維と窒化ケイ素(Si₃N₄)マトリックスから成るCMCを対象に、マトリックスの緻密化や適切な熱処理による粒界相の結晶化等により、室温および1500°Cにおける4点曲げ強度がそれぞれ500 MPaおよび480 MPa、室温および1500°Cにおける破壊靱性値がそれぞれ26.5 MPa√mおよび22 MPa√mとなる、高強度・高靱性材料が開発された。また、中間部材料は上述した長繊維SiC/SiCマトリックスのCMC、表面部材料はアルミナとする多重構造材料の成立性

Fig. 8 Conceptual drawing of a coating system for CMC materials.

Fig. 7 Change in the bending properties of CMC material at room temperature after long term exposure in a 1300°C air environment.

Fig. 9 Conceptual drawing of a multi-structure system of ceramic materials.

についても明らかにされた。

残された課題は、適用部品形状に則した繊維製織技術を含む製造技術、耐環境/遮熱コーティングの開発の他、開発材の長時間耐久性の評価やそれに基づく改良開発等である。

2.2.5 無冷却あるいは弱冷却部品用三次元繊維複合材料の開発

炭素系複合材料(C/C: Carbon/Carbon Composites)は500°C以上での耐酸化特性に問題があるものの、他の材料より比強度(=引張強度/密度)が大きく2000°Cでも強度低下しないため無冷却部品としての適用が期待される。そこで、無冷却部品用C/Cおよび弱冷却部品用CMC(アルミナ, SiC)の両者を対象に、三次元繊維複合材料の開発が進められた。この場合、繊維を三次元的に織り上げることにより、層間剥離を防止でき翼材料に要求される高温強度と靱性が確保できる。その結果、三次元繊維に適した繊維および各繊維に適した安定なマトリックスの選定、繊維配向を可変とする三次元製織法や最適な複合材化手法の選定等により、目標とした現用

ガスタービン翼材料であるNi基超合金IN738の900°Cにおける比強度を上回るC/CおよびCMCが開発された。強度特性の一例として、Fig. 10⁵⁾にC/C材の室温大気中ならびにアルゴンガス中2000°Cでの引張強度と長手(Y軸)方向繊維配向率との関係を示す。引張強度を担う長手(Y軸)方向繊維の配向率とともに強度が向上している。また、アルミナのCMCについてはキセノンランプ集光加熱式熱衝撃試験を行ったが、Fig. 11⁵⁾に示すように、モノリシックアルミナが破損する条件においても、アルミナCMCは破損せず、目標としたモノリシックアルミナ以上の耐熱衝撃特性が得られた。

残された課題は、対象となる大型で複雑形状をした部品の製織・含浸法の開発、長時間使用可能なコーティング材料の選定と施工法の開発、開発したコーティングの耐環境特性の評価などである。

2.2.6 高温材料試験評価技術の開発

上述したような超高温材料の開発では、その基本特性的確な評価が材料開発へのニーズを明確にする上で必要不可欠

Fig. 10 Relationship between tensile strength and fiber structure in 3-D carbon/carbon composite materials.

Fig. 11 Relationship between temperature difference and surface temperature in a thermal shock test on alumina materials.

Fig. 13 Mass gain of the CMSX-4 single crystal superalloy in high temperature air and steam environments.

Fig. 14 Effect of partial pressure of steam (P_{H_2O}) on the weight loss (ΔW_c) of SiC exposed to high speed flow of high temperature combustion gas.

できない影響を及ぼすことが明らかになりつつある。例えば、蒸気冷却の採用に対し把握しておく必要がある、Ni基超合金の水蒸気酸化特性については、公表された報告はほとんどない^{7,8)}が、Fig. 13(文献(8)の結果を再構成した図)はWE-NET第I期で得られたCMSX-4の水蒸気中と大気中における500hの酸化挙動を比較した結果である。これから、水蒸気中では、蒸気冷却翼の蒸気通路での平均内面温度に相当する800°Cにおいて酸化が最も著しいことがわかる。ただし、アルミナライジング処理を施せば、800°Cにおける酸化量は大気中とほぼ同等になることも明らかになっている⁸⁾。また、Fig. 14^{9,10)}は高温高速燃焼ガス流中(燃料:プロパンガス、曝露時間:10h)での炭化ケイ素(SiC)の減肉現象を示す結果である。これから、SiCの減肉(質量減少)に大きな影響を及ぼす因子は水蒸気分圧であることがわかる。したがって、TBC, CMC等、水蒸気を含む高温高速燃焼ガス流中でセラミックスを利用する材料システムにおいては、水蒸

気に対する耐環境性の確保ならびに評価がきわめて重要であるといえる。

いずれにしても、今後TITが1500°Cから1700°C以上に至るガスタービンの超高温化に伴い、より一層の高効率化と高信頼化を図るため、特にタービン翼用材料には、出来る限り冷却を軽減し得る耐熱性および燃焼ガス(外面)側と冷却流体(内面)側の耐環境性の確保、ならびにそれらの適切な評価技術の開発が不可欠である。

5. おわりに

これまで材料技術の進歩・革新が技術的なブレークスルーをもたらした事例は多く、ガスタービンがはじめて実用された1930年代以降におけるTITの高温化はその好例の一つである。現在、わが国では、地球環境保全等のためにTIT1700°Cの超高温ガスタービン技術の研究開発が国家プロジェクトとして推進されている。勿論、その中で、超高温材料技術の開発は最重要課題の一つとなっており、ここではその状況について紹介した。今後のさらなる技術的ブレークスルーを可能にする超高温材料の登場を大いに期待するとともに、本稿が多少なりとも関係各位のご参考になれば幸いである。

文 献

- 1) K. Fukuda: *Proc. WE-NET Hydrogen Energy Symposium*, New Energy and Industrial Technology Development Organization, (1999), pp. 1-26 (in Japanese).
- 2) T. Hijikata: *19th Report of NEDO Activities*, Hydrogen, Alcohol and Biomass Energy Dept., New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), (1999), pp. 31-56 (in Japanese).
- 3) T. Hisamatsu: *19th Report of NEDO Activities*, Hydrogen, Alcohol and Biomass Energy Dept., New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), (1999), pp. 57-80 (in Japanese).
- 4) Y. Tsukuda, E. Akita, Y. Iwasaki, H. Kawada and K. Tsukagoshi: *J. Thermal and Nuclear Power*, **51**(2000), 685-692 (in Japanese).
- 5) A. Nitta, T. Ogata, M. Yaguchi and H. Hosokawa: *FY1998 Report on Development of Ultra-high Temperature Materials for Hydrogen Combustion Turbine in Subtask 8 of WE-NET Project*, New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) and Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI), (1999) (in Japanese).
- 6) A. Nitta: *Proc. WE-NET Hydrogen Energy Symposium*, New Energy and Industrial Technology Development Organization, (1999), pp. 253-262 (in Japanese).
- 7) V. H. Desai, D. C. Tanboli and N. S. Cheruvu: *Proc. International Gas Turbine & Aeroengine Congress & Exhibition*, The American Soc. Mechanical Engineers, (1998), Paper 98-GT-587.
- 8) H. Yoshioka, T. Hino, S. Inagaki and T. Okamura: *Proc. of 14th Gas Turbine Fall Meeting*, The Gas Turbine Soc. Japan, (1999), pp. 105-110 (in Japanese).
- 9) I. Yuri, T. Hisamatsu, Y. Etori and T. Yamamoto: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng.*, **66**(2000), 1053-1059 (in Japanese).
- 10) I. Yuri, T. Hisamatsu, Y. Etori and T. Yamamoto: *Proc. International Gas Turbine & Aeroengine Congress & Exhibition*, The American Soc. Mechanical Engineers, (2000), Paper 2000-GT-664.