USC 火力発電プラントにおける耐水蒸気酸化表面処理

黒田聖治*, T. Sundararajan*, 九津見啓之*, 春山博司*, 阿部富士雄*

*物質・材料研究機構 (〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1)

Surface Modification of Ferritic Steels for Steam Oxidation Resistance in USC Power Plants

Seiji KURODA*, Thiagarajan SUNDARARAJAN*, Takayuki KUTSUMI*,
Hiroshi HARUYAMA* and Fujio ABE*

*National Institute for Materials Science (1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0047)

Key Words: USC Boiler, Steam Oxidation, Pre-Oxidation, Shot Peening, Thermal Spray

1. 背景

地球温暖化防止の観点から CO₂ 排出量を削減するには発電効率の高い高温高压(蒸気条件: 650°C, 350 気圧)の超々臨界圧(USC)発電プラントが有力な選択肢の一つである。これを実現するための材料技術の鍵として、ボイラの大径厚肉の主蒸気管や管寄せに用いられるフェライト系耐熱鋼を開発することが挙げられる。これらの厚肉部材は起動停止時に熱サイクルを受けるために、熱膨張率の大きなオーステナイト鋼を用いることはできず、Cr 量が 9 % 程度のフェライト鋼として、高いクリープ強度と耐水蒸気酸化特性を求められる。物質・材料研究機構では平成 9 年度より、超々臨界圧発電プラントを実現するための高強度耐熱鋼の基礎的研究を行っており、クリープ強度の点からは非常に有望な合金が開

発されつつある^{1),2)}。他方、650°Cでは水蒸気酸化も現用の 600°Cに比べて格段に厳しくなるために、クロム含有量の低いフェライト鋼が強度と酸化両方の条件を同時に満たすことは非常に困難と予想される。そこで、我々のグループでは 9 Cr フェライト鋼の表面処理やコーティングによって耐水蒸気酸化特性を改善する研究開発を行っている。

2. 合金添加元素と加工および予備酸化処理

従来のフェライト系耐熱鋼の耐水蒸気酸化性の研究では、材料表面に生成する厚い二層スケールの成長をいかに抑えるかに主眼がおかれてきた。一方、オーステナイト系耐熱鋼にショットピーニングなどの表面加工を加えると、酸化の初期にち密な Cr₂O₃ 皮膜が生成し、耐水蒸気酸化性が飛躍的に向上することが一般に知られているが、フェライト系耐熱鋼

図1 9 Cr-3 W 鋼の水蒸気酸化スケールに及ぼす Pd の添加効果

a), b) 650°C, 1,000 h 水蒸気酸化による, Pd 無添加 9 Cr-3 W 鋼および 3 mass%Pd 添加鋼断面の光学顕微鏡像

c)~f) 3 mass%Pd 添加鋼表面に形成された保護皮膜の TEM 像および元素マッピング

図2 9Cr-3W鋼の耐水蒸気酸化性に及ぼす予備酸化処理の効果

にはこの種の保護皮膜は生成しないとされてきた。本研究では、フェライト系耐熱鋼においても密な保護皮膜を生成させ、耐酸化性を向上させることを目標にしている。これまで約3 mass%のPd添加と表面加工の組み合わせにより酸化の初期にCr₂O₃の薄い保護皮膜が生成することを明らかにした³⁾。図1にPd無添加鋼と3 mass%Pd添加鋼を650°Cの水蒸気中で1,000時間酸化した後の表面に生成したスケールの断面を示した。a)のPd無添加鋼は通常の二層スケールが成長しているのに反して、b)に示した3 mass%Pd添加鋼は光学顕微鏡レベルでは全く酸化スケールが認められない。c)～f)には試料表面に形成された薄い酸化皮膜のTEM像および元素マッピングを示したが、厚み0.1μm以下のCr-richな酸化物が母材表面を密に覆っていることが分かる。この皮膜が水蒸気雰囲気中で保護的な役割を果たし、酸素の内方拡散および鉄の外方拡散を妨げ、その後の二層スケールの成長を抑える。しかしPdは非常に高価なため大型部材への適用には問題がある。

他の合金元素と表面処理の応用も検討している。Si量の異なる5種類の鋼を700°CのAr雰囲気中で、0～50時間予備酸化後、650°Cの水蒸気雰囲気中で100時間暴露した試験片の酸化増量を図2 a)に示す。25時間以上予備酸化すると、0.5%以上のSiを含む鋼は水蒸気酸化が著しく抑制されることが分かった⁴⁾。また、Siを含まない鋼は予備酸化の効果はほとんど無いことが分かった。50時間予備酸化後、650°C、100時間の水蒸気酸化試験を行った0.5%Si含有鋼に形成された保護酸化皮膜断面のSTEM像およびFe, Cr, Oの元素マップを図2 b)に示す。保護皮膜はCr-richな酸化物層とFeを多く含む酸化物層の二層からなっており、厚みは0.1μm程度であった。また図には示さないが、予備酸化直後の皮膜も同様の厚みであり、各元素の分布も同様であった。したがって、予備酸化処理によって生成した保護皮膜は、その後100時間水蒸気中で暴露してもほとんど変化しないことが分かった。しかし、Si含有量が高いとクリープ強度や加

図3 水蒸気酸化試験後のNi-Cr HVOF溶射皮膜表面のX線回折結果
試験時間とFe₂O₃(311)ピーク強度 I とNi(111)ピーク強度 I_0 の比の関係

工性が低下する点に問題を残している。

また、最近、材料表面に強加工を与える方法として高エネルギーショットピーニングが着目されている。これは100μm以下の微細なショット材を高速で材料に噴射する技術だが、条件によってはショット材が材料表面に付着する。我々はクロム粉をショット材として9Cr鋼に吹き付けると鋼表面にクロムが付着し、その後の予酸化処理と組み合わせることによって、酸化クロムの保護皮膜を形成できることを見出した⁵⁾。この方法は完全にドライで、簡便な装置で実現できる点に特長がある。ピーニング条件の最適化が技術的な課題である。また、どの保護皮膜形成法についても高温水蒸気中の長期間にわたる熱的・機械的安定性の確保について今後、検討する必要がある。

図4 APS溶射したNi-50Cr単相皮膜(a)とNi-50Cr-Al二層皮膜(b)を750°Cで水蒸気酸化試験した後の断面SEM像
単相皮膜では基材表面で酸化が進んでいるが、二層皮膜では基材の酸化は認められない

3. コーティング

コーティングに関しては溶射法が大面積に適用可能で施工速度も高い点に着目して検討を進めている。まず、近年、火力発電ボイラに実用されている改良9Cr-1Mo鋼を基材とし、板状試料表面に厚さ約60~70μmの80Ni-20Crおよび50Ni-50Cr合金の皮膜を高速フレーム(HVOF)溶射した。その後600~750°Cの高温水蒸気中で酸化挙動を1000時間まで検討した^{6),7)}。HVOF溶射は超音速の燃焼炎ジェット中に原料粉末を供給し、半溶融状態で基材に投射して緻密な皮膜を形成するプロセスである。

溶射によってNi母相にCrを固溶した単相の合金膜がコーティングされるが、高温水蒸気中で酸化すると、Ni-20Cr皮膜の場合は皮膜と基材間での相互拡散が進み、特に700°C以上になると皮膜の外側にまで鉄が拡散して鉄酸化物が生成した。図3には酸化時間と皮膜表面からX線解析によって検出された酸化鉄 Fe_2O_3 (311)ピークの皮膜母相Ni(111)ピークとの比率を示している。Ni-20Cr皮膜では700°C以上の温度では100時間で皮膜表面に酸化鉄が現れ、時間の経過とともに増加した。Ni-50Cr皮膜の場合、Niリッチ相(fcc)と α -Cr相(bcc)の二相に分離し、鋼基材とコーティングの界面には連続的なクロム炭化物層(M_{23}C_6)が生成した。この炭化物層が皮膜と基材間の拡散のバリアとして働くためにNi-50Cr皮膜では750°Cで1,000時間経過後も鉄酸化物の生成は認められず皮膜の保護性は良好であった。このようにHVOF溶射皮膜は緻密性が高く基材を酸化から保護するが、溶射距離、すなわち溶射ガンと基材の距離が通常300mm以上と長いために管内面に適用することが困難である。

そこで我々はプラズマ溶射(APS)皮膜についても検討している。APS溶射では1万度を越える超高温のプラズマジェット中に原料粉末を供給して皮膜を形成する。酸化物などの高融点材料を被覆できる特長があり、また溶射トーチを小型化して内径100mm程度の円筒の内面にもコーティング可能な装置が開発されている。最近では自動車エンジンのシリンダブロックでボア内面の溶射などにも適用されている。しかし、HVOF溶射皮膜と比較するとAPS皮膜は気孔が多く、図4(a)に示すようにHVOF溶射皮膜と同程度の厚さでは基材にまで水蒸気が浸透して基材の酸化が進行した。こ

の対策としてNi-Cr皮膜上にAl層を溶射することなどを試みている。図4(b)はAPS溶射で作製したNi-50Cr/Al二層コーティングを750°C×3,000時間の水蒸気酸化試験した後の断面組織SEM像である⁸⁾。Ni-50Cr皮膜からAlの上層に向かってNiAlの金属化合物相が粒状に成長し、その上に残っているAl層には微細な内部酸化物が分散していたが、Ni-Cr皮膜内部への水蒸気酸化の侵入は抑止されていた。これは形成されたNiAl層がNiCr皮膜への水蒸気の進入を防ぐバリアとして働いたためと考えている。

現在、Ni-Cr皮膜と基材相互の拡散によって生じる組織変化や炭化物相の解析、これらが皮膜の密着強度に与える影響について実験を進めている。

4. まとめ

火力発電プラントの主蒸気管は長さが100mにも及ぶ大型部材であり、期待される使用期間は20年を越える。長期寿命でありながら、低コストで施工の容易な耐水蒸気酸化方法が求められている。今後、各皮膜の長期間の性能評価を進めつつ、これらの手法の中から実用性の高いものに絞り込んでいく予定である。

(2003-10-29 受理)

文 献

- 1) M. Taneike, F. Abe and K. Sawada; *Nature*, 424, 294 (2003)
- 2) T. Horiuchi, M. Igarashi and F. Abe; *ISIJ International*, 42, S 67-S 71 (2002)
- 3) T. Itagaki, H. Kutsumi, M. Igarashi and F. Abe; Proc. 7th Liege Conf. On Materials for Advanced Power Engineering, Liege, Belgium, 1369 (2002)
- 4) 九津見啓之, 板垣孟彦, 阿部富士雄; 材料とプロセス, 15, 1319 (2002)
- 5) 春山博司, 九津見啓之, 板垣孟彦, 黒田聖治, 阿部富士雄; 金属学会2003年秋期大会講演概要, p. 365
- 6) T. Sundararajan, S. Kuroda, I. Itagaki and F. Abe; *ISIJ International*, 43, 95 (2003)
- 7) T. Sundararajan, S. Kuroda, I. Itagaki and F. Abe; *ISIJ International*, 43, 104 (2003)
- 8) T. Sundararajan, S. Kuroda, I. Itagaki and F. Abe; *J. Corrosion Sci. & Eng.*, 6, Paper H 050, Int. Symp. "CORROSION SCIENCE IN THE 21 ST CENTURY"