

火力発電を支える試験分析技術のご紹介 I. 遮熱コーティング皮膜のヤング率の多層解析技術

はじめに

近年、気候変動対策としてエネルギー分野では脱炭素に向けた技術開発が精力的に行われています。例えば、

◆ガスタービンの高温化・高効率化に向けた遮熱コーティング技術の適用

◆既設の石炭火力発電へのバイオマス(椰子殻や木製チップなど動植物由来する有機物)などの再生可能エネルギーの利用推進や、アンモニアとの混焼技術・設備開発などが挙げられます。

このように新しい環境で使用される材料や、材料の複合化に関する技術開発が行われていますが、これら材料の物性値や耐食性などのデータは十分に蓄積されているとは言えません。

当社では、これまでに培ってきた評価・分析技術、各種装置を用いた測定、さらに市場ニーズに沿った新規装置の開発(※1)を行うことで、様々な材料の基礎データを取得し、材料開発・品質維持・安定操業などの支援を行っています。

今回は火力発電所の操業で問題となる、『遮熱コーティング皮膜(多層構造)のヤング率の多層解析技術』と、『石炭火力の燃焼灰の熔融特性評価が可能な試験装置』について紹介します。

I. 遮熱コーティング皮膜のヤング率の多層解析技術

CO₂など温室効果ガス削減には、火力発電ガスタービンの高温運転による高効率化が有効です。発電効率は高温部材表面の遮熱コーティング(TBC: Thermal barrier coatings)皮膜の遮熱性能に強く依存します。

遮熱コーティング皮膜は燃焼ガスの熱による金属基材の溶融や劣化を防ぐため、溶射によるコーティングで形成されたバリア層です。この皮膜は、熱の伝わりを遮る遮熱性と、割れや剥離に対する耐久性という相反する性能が要求されます。このためその設計・開発には、高温熱伝導率や高温ヤング率・剛性率などの信頼性の高い材料物性データの取得が必要不可欠です(※2)。

ガスタービンブレードなどの実機の遮熱コーティング皮膜は基材上に中間層(Bond Coat層: BC層)と断熱層(Top Coat層: TC層)の2層がコートされます。従来はコーティング皮膜の各層を、単層の試験片で評価しましたが、これでは実機の状態とは異なるため、信頼性が十分とは言えませんでした。

そこで遮熱コーティング委員会(経済産業省補助)では基材と遮熱コーティング皮膜一体型試験片によるヤング率測定方法が検討され、2021年にISO規格(ISO 23486)が制定されました。当社は本委員会に参画して様々な試験データを提供しており、規格制定に際して、雰囲気制御可能な高温ヤング率・剛性率測定装置を開発し(図1)、同装置を用いてISO規格に

則った遮熱コーティング皮膜(多層構造)のヤング率の多層解析を行いましたのでご紹介します。



図1 自由共振法ヤング率・剛性率測定装置外観

自由共振法による高温ヤング率・剛性率の測定装置について

ヤング率・剛性率は機械や構造物を構成する部材に発生する応力や熱による変形をシミュレーション・評価する際に必要不可欠な物性値の一つです。図2に示すように、様々な方法・規格で測定されています。

当社で開発した自由共振法を採用した装置(表1)は、以下の特長があります。

- 1) 試験片に生じるひずみが小さい
- 2) 金属だけでなく、ガラスやセラミックスの脆性材料も測定可能
- 3) 小型試験片が測定可能
- 4) 試験温度制御が容易で、1つの試験片でヤング率や剛性率の温度依存性の測定が可能
- 5) 不活性雰囲気下で、試験の酸化を抑えた測定が可能

次に、本装置を用いた多層コーティング皮膜の測定事例をご紹介します。

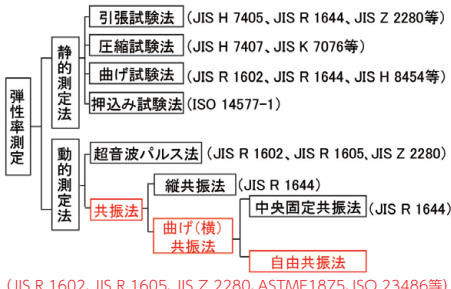


図2 主な弾性率測定方法の分類(※3)

表1 高温ヤング率・剛性率測定装置の主な仕様

試験温度	室温~1,100°C
測定方法	自由共振法
測定項目	ヤング率、剛性率、ポアソン比
雰囲気	Ar、N ₂ 、大気 ※その他ご相談
試験片形状	100mm×20mm×2mm(標準)
備考	ポアソン比は等方性材料と仮定し、ヤング率と剛性率から算出。測定原理等は(※4)参照。

事例1: 遮熱コーティング皮膜のヤング率の多層解析

Ni合金基材の上に異なる2つの材料で形成された遮熱コーティング皮膜の断面組織写真を図3に示します。

このような多層構造を有する皮膜の各層のヤング率を求めるには、図4に示す3種類の試験片の寸法および質量、1次曲げ共振周波数などを測定し、その結果を合わせて計算します。



材質: ZrO₂+8%Y₂O₃ CoNiCrAlY Ni合金

図3 遮熱コーティング皮膜の断面組織写真



図4 多層解析用試験片形状

(b)のように、基材にBC層などがコーティングされた2層材試験片におけるBC層のヤング率は、単層材(a)と2層材(b)の2つの試験片の共振周波数の差などから多層解析により求められます。さらに(c)のようにTC層が存在する3層材試験片のTC層のヤング率は(a)と(b)と(c)の共振周波数の差などから多層解析により求められます。

図3の遮熱コーティング皮膜からTC層のみを切出してヤング率を測定した結果と、図4の3種類の試験片をISO 23486を用いて多層解析により求めたTC層のヤング率の結果を比較し、図5に示します。

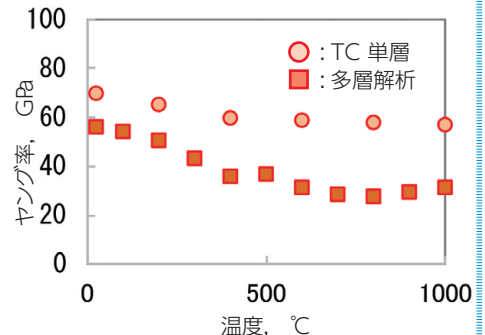


図5 ヤング率測定結果(Arフロー雰囲気)

火力発電を支える試験分析技術のご紹介 II. 灰の溶融性試験

皮膜からTC層のみ切出して測定したヤング率(○)は、温度上昇に従って単調に低下しました。一方、皮膜一体型試料の多層解析により求めたヤング率(■)は、室温~600℃まで温度上昇に従って低下し、その後、僅かに上昇が認められました。つまり、TC単層のヤング率と実機が多層コートしたTC層のヤング率は、特に高温で挙動の違いがあると言えます。

このヤング率の挙動差の要因を考察するため、基材、BC層、TC層の単層材試料からそれぞれの平均線膨張係数と、BC層の高温ビッカース硬さのデータ取得を行いました。

その結果、TC層の平均線膨張係数が基材やBC層に比して小さいこと(表2)、またBC層は600℃以上で軟化すること(図6)が確認されました。以下、データを考察いたします。

- 1) 溶射時の熱膨張差でTC層へ引張応力が残り、TC単層と比べて室温のヤング率が低くなった。
- 2) 室温~600℃では、TC層と比べて基材とBC層の平均線膨張係数が大きいこと、TC層に働く引張応力による微小亀裂の開口等によりTC単層と比べてヤング率が低くなった。
- 3) 600℃以上ではBC層が軟化し、TC層に働く引張応力が緩和され、微小き裂開口量が減少してヤング率が増加傾向を示した。
- 4) TC単層材では、基材、BC層の熱膨張の影響がないため、温度上昇とともにヤング率が単調に低下した。

この結果、ヤング率の挙動差は熱膨張差による残留応力と微小き裂の開口が影響したと考えられます。

このように、多層からなるコーティング材を実機と同じ多層のまま評価する方法によって、より正確なヤング率の温度依存性の評価が可能となります。

また、このデータをシミュレーションに用いることで、より実機に近い挙動の解析が期待されます。

表2 平均線膨張係数測定結果(30~1,000℃)

試料	平均線膨張係数(1/K)
基材	1.70×10^{-5}
BC層	1.80×10^{-5}
TC層	1.06×10^{-5}

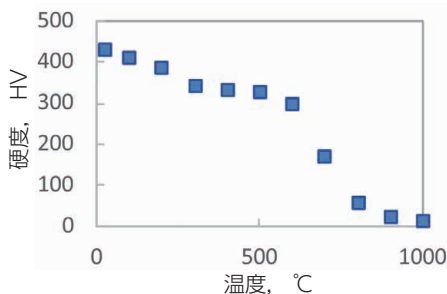


図6 BC層の高温ビッカース硬さ測定結果

II. 灰の溶融性試験

石炭火力発電所は、微粉炭やバイオマスなどをボイラーで燃やして蒸気を発生させ、タービン・発電機を回して発電しますが、燃焼により生成した灰により、

- 1) スラッジング(灰付着・堆積)
- 2) 後部伝熱面でのファウリング(凝縮した Na_2SO_4 など付着)
- 3) 後部伝熱面後流での低温ファウリング(高Ca炭燃焼灰による伝熱面への付着・堆積)

などの障害が発生し、伝熱効率低下などに繋がることが知られています(※5)。そのため、安定操作を行うためには、灰の付着特性(化学組成や融点などの溶融特性など)を把握することが非常に重要となります。

灰の溶融性試験については、JIS M 8801、ASTM D1857、ISO 540などで規定されています。

装置は、図7に示す加熱炉、試料形状観察用カメラ、制御用PCから構成されています。

また主な仕様を表3に示します。

測定では、初めに灰化した試料を練合せて試験錘を作製します。次に、雰囲気制御した加熱炉内で昇温しながら試験錘の形状変化を観察・記録し、各規格で制定された寸法変化条件に基づいて、溶融特性温度を評価します。例えば、JIS M 8801では表4のように溶融特性温度が定義されています。

次に、本装置を用いた測定事例を紹介します。

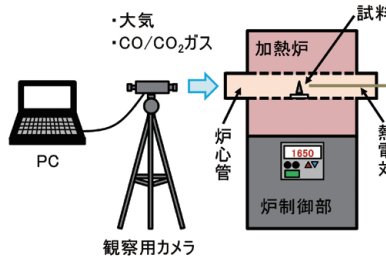


図7 溶融性試験装置の構成概略

表3 溶融性試験装置の主な仕様

試験温度	約100℃~1,650℃
昇温速度	約2.5℃/分~8℃/分
雰囲気	大気、還元性(CO:CO ₂ =6:4)※その他ご相談
記録方式	写真、動画(1~30fps)
対象試料	石炭やバイオマス燃料の灰分スラグなど
炉心管材質	Al ₂ O ₃ 製
炉心管内径	約50mm

表4 溶融温度の定義(JIS M 8801)

原形	高さ8mmの標準三角錐(図8)
軟化点	頂部が溶けて丸くなり始めた温度
融点	溶融し、三角錐の高さが底部のほぼ1/2となった温度
溶流点	溶融物が支持台に流れ、融点での高さのほぼ1/3となった温度

事例2: 認証標準物質(石炭灰)の溶融性試験

認証標準物質(石炭灰)を下記の条件で測定し、認証値および併行許容差と比較しました。その結果を図9、表5に示します。

■試験条件

試料: 認証標準物質(石炭灰)
試料形状: 標準三角錐(図8)
測定方法: JIS M 8801
雰囲気: 大気
昇温速度: 5℃/分
測定回数: 2回

図8 標準三角錐形

認証標準物質(石炭灰)を測定した結果、JIS M 8801で規定されているn=2の併行許容差範囲内であり、さらに認証値に近似した良好な結果が得られました。

石炭火力発電所の操業に影響を及ぼす灰の溶融特性についてご紹介しましたが、石炭やバイオマスなどを燃料として使用する場合は、表6に示した燃料の特性も重要となります(※6)。当社ではこれらについても一括した測定対

応が可能です。

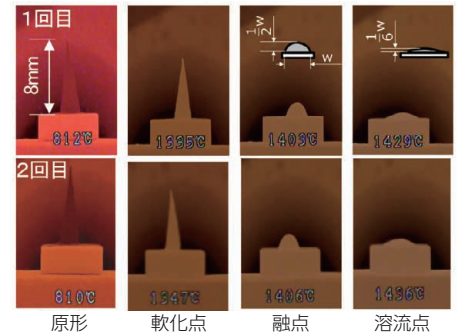


図9 溶融特性温度測定結果

表5 認証標準物質(石炭灰)の溶融特性温度(℃)

項目	測定値	併行許容差*	認証値±2σ
軟化点	1,335	35	1,349±36
	1,347		
融点	1,403	25	1,398±18
	1,406		
溶流点	1,429	35	1,429±34
	1,436		

*併行許容差: JIS M 8801 表12.1参照

表6 燃料の特性評価項目

項目	内容
発熱量	発熱量
工業分析	水分、灰分、揮発分、固定炭素
灰組成	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、等
元素分析	C、H、N、O、S、P等

まとめ

エネルギー分野の脱炭素に関連した技術として遮熱コーティングのヤング率の多層解析と灰の溶融性試験をご紹介しました。

自由共振法による多層解析技術を用いることで、従来と比べより実機に近いヤング率の評価が出来るようになりました。

また、各規格に則った灰の溶融特性温度の測定や燃料の各種特性評価など一括した対応が当社では可能です。

今回ご紹介した分野以外の装置や技術も豊富に有していますので、是非お問合せ下さい。

お問い合わせ先

瀬戸内事業所

材料営業部 TEL 079-236-0041

執筆担当: 材料技術部 材料技術室

廣瀬 隆一

hirose.ryuichi.6hk@nstec.nipponsteel.com

菅原 昌子

sugahara.masako.5yg@nstec.nipponsteel.com

■参考文献

- ※1: 2022年8月2日 日経産業新聞 009ページ
- ※2: 経済産業省委託 平成31年度 省エネルギー等国際標準開発[省04] タービンの遮熱コーティングの高温特性試験方法と健全性評価方法に関する国際標準化 成果報告書
- ※3: 2015年度 日本機械学会年次大会, J0430105, 高橋智也
- ※4: <https://www.nstec.nipponsteel.com/techrepo/zairyo.pdf/STM-2102.pdf>
- ※5: 石川島播磨技報, vol.45, No.1(2005-3).
- ※6: 電中研レビュー, No.46, 第1章

●お問合せはこちら