

平成 30 年 6 月 27 日現在

機関番号：50102

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26249098

研究課題名(和文)次世代高効率石炭火力発電の低炭素・長寿命を可能にする溶射材料および溶射技術の開発

研究課題名(英文)Development of coating on boiler tubes for higher efficient coal-fired generation plants

研究代表者

黒川 一哉 (Kurokawa, Kazuya)

苫小牧工業高等専門学校・未登録・校長

研究者番号：00161779

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 25,600,000円

研究成果の概要(和文)：次世代高効率石炭火力発電用ボイラ伝熱管に対応可能な耐摩耗性・耐高温腐食性・長寿命に優れたサイアロンコーティング技術の開発を目指して研究を行った。溶射に適する粉末の調製、サイアロンと耐熱合金の接合性の評価および改善法、サイアロン溶射膜の成膜過程、サイアロンの耐高温腐食性および基礎的研究としてサイアロンの物性改善のための不純物の空間分布評価法の確立に関して新しい知見を得た。

研究成果の概要(英文)：The fundamental research on the development of the SiAlON coating technology superior in the abrasion and high-temperature corrosion resistance, that is applicable for boiler tubes for next-generation high efficiency coal-fired power plants, was carried out. New findings on adequate preparation of SiAlON for spray coating, improvement of bonding strength between SiAlON and heat-resistant alloys, and effects of additives on the growth process of deposited layer of the SiAlON in spray coating were obtained. In addition, new technique to clarify dopant distribution in SiAlON in atomic level was developed.

研究分野：高温材料化学

キーワード：高温腐食 石炭火力 ボイラー材料 コーティング サイアロン 接合性

1. 研究開始当初の背景

我が国の火力発電プラントは、超々臨界圧発電 (USC) を実用化し世界最高水準の発電効率 (チャンピオン値は常陸那珂#1 の 43.1%) を実現してきた。石炭火力発電に関しては、「Cool Earth - エネルギー革新技术計画」において、これまでの汽力発電における USC の蒸気条件 25-30MPa、600 級、送電端熱効率 42%HHV 程度からさらに高温化され、将来的には、より高温蒸気条件を狙った先進的超々臨界圧発電 (A-USC) を 2015 年度目標では 700 級、送電端熱効率 46%HHV、2020 年度目標では 750 級、送電端熱効率 48%HHV を目指す技術開発ロードマップが示されている。

このように、次世代石炭火力発電においては、高効率化 (高温化)・CO₂ 排出削減 (空気燃焼から酸素燃焼方式への転換) が強く求められている。さらに、IGCC への発展、低品位石炭の利用などの石炭火力発電の今後を想定した場合、ボイラ伝熱管の高温腐食や灰分によるエロージョンがさらに激しくなることが予想されるため、ボイラ伝熱管には優れた耐高温腐食性・耐摩耗性が求められる。

このような背景のもとで、次世代高効率・低炭素化ボイラ伝熱管の研究開発は特にヨーロッパを中心に活発化しており、2012 年にもフランクフルトで高効率・複合環境に耐える材料開発に関する国際会議が開催されている。我が国においても A-USC の開発が精力的に進められ、高効率および CO₂ 排出削減を目指している。ここでの材料上の主要課題は、耐クリープ性などの機械的性質の向上とともに、耐高温腐食性・耐摩耗性の改善であると認識されている。しかし、これらの特性を満足するチャンピオン候補材料は世界的に未だ得られていない。

2. 研究の目的

上述した状況を踏まえて耐摩耗・耐高温腐食・長寿命に優れたサイアロン 金属系複合材料被覆ボイラ伝熱管の新規開発を目指している。具体的に取組んだ研究内容は以下の通りである。

- 1) サイアロン合成法の開発
- 2) サイアロンと添加金属との適合性評価
- 3) 耐高温腐食性評価
- 4) 基材との接合性改善
- 5) 溶射膜の形成
- 6) その他、サイアロンの機械的・物理的特性の解明・改善のために原子レベルでのドーパントの分布状況を明らかにする手法の開発についても研究を行った。

これらの研究に基づいて、耐摩耗・耐高温腐食に優れた長寿命新規ボイラ伝熱管の新規開発を行うための指針を与えることを目的とする。

3. 研究の方法

上記 2. に記載した具体的研究内容ごとに

研究の方法の概要を以下に記す。

1) サイアロン合成法の開発

北海道大学秋山研究室で開発した燃焼合成法を適用してサイアロンの合成を行った。出発原料は、Si、Al および SiO₂ であり、この混合粉末を 1 MPa の窒素雰囲気中で混合粉末の一端を加熱することによってサイアロンの合成を試みた。

2) サイアロンと添加金属との適合性評価

熱伝導率向上を目的として Cr や Ni などの金属を添加した溶射粉末を用いて溶射試験を行い、成膜状況に及ぼす添加金属の影響および基盤である SUS304 との適合性を界面観察の評価から調べた。

3) 耐高温腐食性評価

サイアロンおよび金属とサイアロンの複合材料の耐高温腐食性を評価するため、石炭火力発電ボイラ環境を模擬した 800 での Na₂SO₄+25.7mass%NaCl 溶融体条件において高温腐食試験を行った。高温腐食による重量変化と断面及び表面観察から耐高温腐食性を評価した。

4) 基材との接合性改善

サイアロン焼結体と耐熱合金の接合性改善のため、両者の間に金属フィラーを挿入することを試みた。フィラーとして Cu と Ag を用い、基材は SUS304 と Inconel X-750 とした。両者の接合体を加圧・加熱法により作製し、3 点曲げ試験により接合強度を評価するとともに、界面の微細組織観察も行った。

5) 溶射膜の形成

通常のプラズマ溶射では成膜が難しいため、高速気流中衝撃法を用いた。その溶射条件は、フレーム温度：2400、速度：790m/s とした。成膜組織、成膜速度等を評価するとともに、サイアロン粉末の表面改質法についても検討を行った。

6) サイアロン中のドーパントの原子レベル分布解析

サイアロンの各種特性を改善することを最終目的として、ドーパントの分布状況を評価する手法の開発を行った。Ca をドーパントとして用い、球面収差補正器を搭載した FEI-Titan3 G2 を用い HAADF-STEM 像得るとともに、Dr. Priobe により HAADF-STEM シミュレーション像を計算した。これらのデータをもとに、統計的手法を用い原子空間分布を評価した。

4. 研究成果

本研究で得られた成果の概要は以下の通りである。

1) サイアロン合成法の開発

出発原料として Si、Al および SiO₂ を用い、それらの混合粉末を窒素雰囲気中で燃焼合成することにより、簡便に大量のサイアロンを合成できることがわかった。このその燃焼合成の様子を図 1 に示す。また、Y、や Ca などの他金属をサイアロンの単位格子中の隙間の一部に侵入固溶させた、M_xSi_{12-(m-n)}Al_{m-n}O_nO_{16-n} (M: 固溶金属) 型サイアロ

ンの合成も可能であることを見出した。これにより、各種組成のサイアロン合成への道を開くことができた。

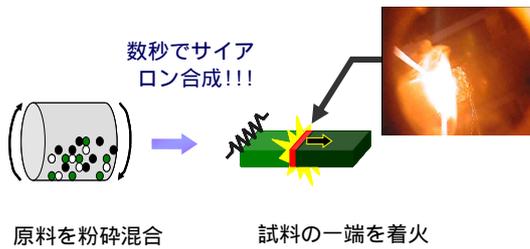


図1. サイアロン燃焼合成法のイメージ

2) サイアロンと添加金属との適合性評価
熱電率向上のためサイアロン粉末にNi、Cr、Moの粉末を5、10、15 wt%の割合で混合した後、焼結体を作製し、その組織および耐高温腐食性に関して評価することによってサイアロンと金属の適合性について検討を行った。その結果、各焼結体にはNiSi、CrSi(未確定)、 Mo_5Si_3 相が生成していた。これらの相および残存金属が優先的に溶融塩(800 : $Na_2SO_4+25.7\text{mass}\%NaCl$)と反応し溶出する傾向があるものの、その腐食量(溶出量)はいずれも無視できるほどであり、特にCr添加サイアロンでは均一な厚さの腐食層を形成した。さらに、混合粉末を用いて溶射試験を行い、溶射膜の組織構造の検討も行った。ここで観察された組織に加え、高温腐食、熱伝導率、機械的特性などを総合的に判断し、Ni添加がもっとも有望であると判断された。

3) 耐高温腐食性評価

従来、石炭火力発電ボイラ伝熱管にはSTBA系など鉄基材料が使用されてきた。しかし、高効率を目指した高温化により厚い鉄酸化物層とともに、酸化物/基材界面に防食上極めて有害な硫化物や塩化物が形成される。これらの硫化物や塩化物の生成原因について検討を行った結果、図2に示すように、硫黄や塩素成分の内方拡散により酸素ポテンシャルの低い酸化物/基材界面での硫黄や塩素の相対的なポテンシャル上昇によることを明らかにした。さらに、それらの生成を抑制

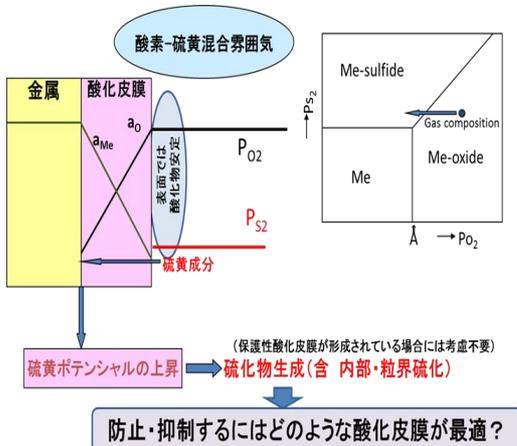


図2 酸化物/基材界面における硫化物生成機構

するためには酸素の内方拡散が優勢なn型半導体的性質を有する酸化物層を形成する材料が有望であるとの結論を得た。この結論に基づいて、サイアロンを含むいくつかのシリカ皮膜形成材料の耐高温腐食性について検討を行った。その結果の一例を図3に示す。

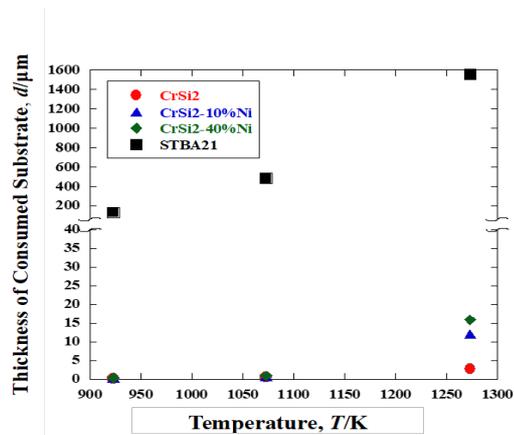


図3 シリカ皮膜形成材料とSTBA21鋼材の耐高温腐食性の比較

この図から、シリカ皮膜形成材料の耐高温腐食性はこれまでに用いられている鋼材と比較して格段に優れていることが認められる。この図には示されていないが、サイアロンについても検討したところ、測定不可能なほど腐食による減肉量は小さく、Cr-Si-Ni系材料よりも優れていることが明らかとなった。その様子(腐食による減少量)を図4に示す。

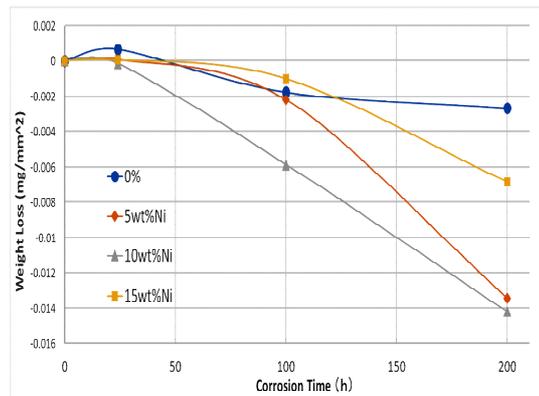


図4 800、 $Na_2SO_4+25.7\text{mass}\%NaCl$ 雰囲気におけるサイアロンの腐食減少量

Ni含量の増加とともに腐食減少量は増加するものの、その減少量は無視できるほどであり、金属含有サイアロンは高効率次世代石炭燃焼ボイラへのコーティング材料としてきわめて有望であることがわかった。

4) 基材との接合性改善

ボイラ伝熱管材料にサイアロンを被覆する一般的な手法として、溶射が考えられる。しかしながら、サイアロンは自己拡散能が低いため溶射特性が乏しく、厚い被覆を施すこ

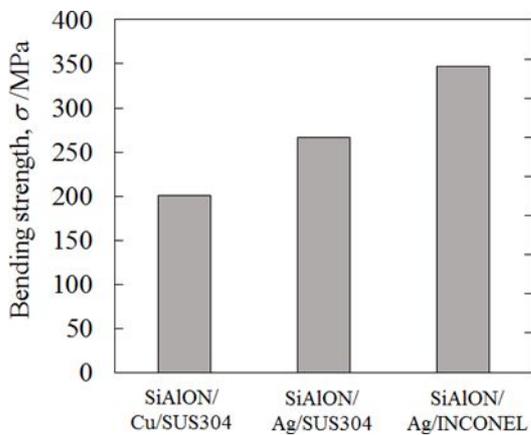


図5 各種フィラーを用いた SiAlON/耐熱合金の3点曲げ強度

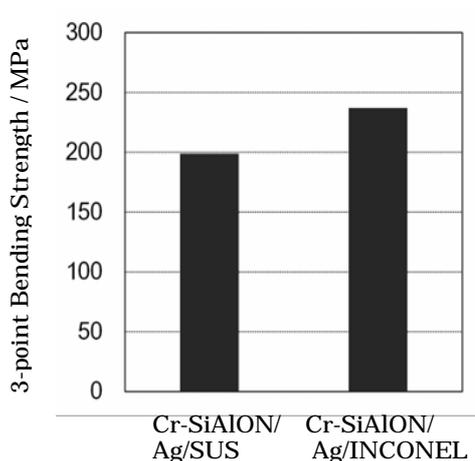


図6 Agをフィラーとして用いたCr含有サイアロンと耐熱合金の3点曲げ強度

とが困難である。この溶射特性を改善するための手法として、サイアロンに Cr 金属粉を混合することが有効であると知られている。しかし、Cr 添加サイアロンと耐熱合金の接合性は不明である。以上のことから、サイアロンと耐熱合金および Cr 添加サイアロンと耐熱合金の接合に関する調査を行った。特に、3点曲げ試験により、接合体の曲げ強度を評価し、最適な接合条件を調査した。その結果の一部を図5と図6に示す。

サイアロンと SUS は Cu をフィラーとし、接合温度 1150 °C、保持時間 10 min および 30 min の条件で健全に接合した。また、Ag フィラーを用いた場合は、接合温度 1050 °C、保持時間 60 min の条件下で健全な接合体が得られた。サイアロンと INCONEL の接合においては、Cu フィラーで健全な接合体を得ることはできなかったが、Ag フィラーを用いて接合温度 1050 °C、保持時間 60 min の条件下で接合を行ったところ、健全な接合体を得ることができた。SiAlON/Cu/SUS 接合体と SiAlON/Ag/SUS 接合体、SiAlON/Ag/INCONEL 接合体は、いずれも曲げ試験によってサイアロン内部から破壊し、フィラーとサイアロンが強固に接合している

ことが示された。その際の曲げ強度はそれぞれ約 200 MPa、約 270 MPa、約 350 MPa であった。また、サイアロンを耐熱合金に溶射被覆することを考え、溶射特性を向上させるためにサイアロンに Cr を添加した焼結体の耐熱合金との接合性を調査した。Ag フィラーを用いて、接合温度 1050 °C、保持時間 10 min の際に SUS と、保持時間 10 min、60 min の際に INCONEL と健全な接合体が得られた。SUS と INCONEL との接合体はいずれも曲げ試験において、サイアロン内部から破壊し、フィラーとサイアロンが強固に接合していることが示された。SiAlON/Ag/SUS 接合体および SiAlON/Ag/INCONEL 接合体 (60 min 保持) はそれぞれ 200 MPa および 240 MPa の曲げ強度を示した。

以上の結果から、結合様式 (イオン/共有結合と金属結合) の異なるサイアロンと耐熱合金の接合はフィラーを用いることによって十分接合可能であることが認められた。しかし、サイアロンにどのような金属を含有させるのがベストなのかは今後の検討課題である。

5) 溶射膜の形成

SiAlON に Ni 等を添加することで溶射特性やコーティング層の熱伝導率改善効果などが期待できる。そこで、溶射特性の一つである皮膜厚さと添加種・量の関係および SiAlON 粒径との関係を明らかにすることの検討を行った。サイアロンの溶射膜作製には、通常のプラズマ溶射では困難であるため、衝撃焼結被覆法を適用した。

図7は、添加種をパラメーターとして、同一条件で形成された溶射膜厚と添加量の関係を示している。Ni の添加サイアロンが溶射膜作製に適しており、かつ Ni 添加量の増加とともに溶射膜厚が増加することがわかる。

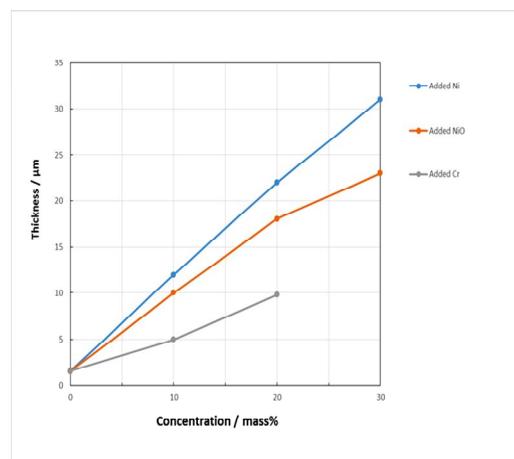


図7 溶射膜厚とサイアロンへの添加物濃度の関係

このような結果から、(1) 金属(Ni)添加量の増加に伴い、溶射皮膜の厚さが増大する、(2) 粒径の小さい微細 SiAlON を溶射材として用いることも、皮膜の厚さの増大に効果がある、(3) 添加 Ni は溶射皮膜中において、大部分

は Ni のままであるが、一部は酸化物 NiO となっている、(4) 提案した溶射皮膜成膜過程のモデルは、実験結果からもその妥当性が高いことなどが明らかになった。

溶射膜の作製と並行して、サイアロン層の熱伝導率、溶射膜の緻密性などの要素について検討を行うため、サイアロン粒子の表面改質に関する実験も行った。サイアロンの表面改質には高速気流中衝撃法を用い、サイアロン粉末表面に金属の被覆を施すことを試みた。Ni は、その展延性によりサイアロンとの混合割合が体積比で 3% 程度であり、例えばサイアロン粉末表面に凹凸があっても十分に被覆が可能であること認められた。しかし、Cr の場合には低い展延性により均質な被覆は困難であると判断された。

6) 原子レベルでのドーパントの分布状況

サイアロンは組成を変えることによって各種特性を変化できる可能性がある。その基礎的研究として、添加元素(Ca)がどのような位置に固溶するのかといった知見を得るため環状型検出器と STEM を組合わせた HAADF-STEM を用いてドーパントの空間分布を明らかにする手法を確立することを試みた。

その結果、Ca- α -SiAlON 中の Ca 原子は HAADF-STEM で個々の原子を識別することは難しい。そこで、Ca 原子カラムの像強度分布評価とマルチスライス像計算結果との比較より、もっともらしい Ca 原子空間分布を推定することに成功した。その結果の一部を図 8 に示す。また、スルーフォーカス HAADF-STEM により Ca- α -SiAlON:Eu の Eu 原子の深さ分布を推定することが可能になった。これより、Eu 原子は Ca- α -SiAlON 中にランダムに侵入固溶していることを明らかにした。

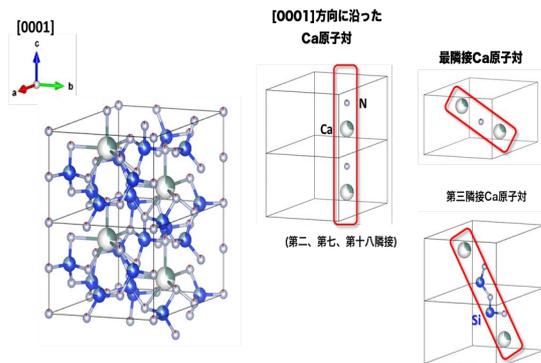


図 8 Ca 原子対の間に存在する原子の関係

以上の研究成果の総括として、サイアロンは優れた耐高温腐食性・耐摩耗性を有しており、特に硫黄、塩素など有害な成分を含む次世代高効率石炭火力発電伝熱管被覆に適した材料であると結論付けられる。しかし、その溶射皮膜作製には、衝撃焼結被覆法など従来方法とは異なった方法を適用しなければ

ならないこと、サイアロン粉末表面の金属被覆、サイアロンへの最適な固溶元素の探索など課題も残っている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 6 件)

1. T. Tokunaga, M. Koshiyama, K. Kurokawa, M. Ohno, K. Matsuura, “Brazed Bonding between SiAlON and Heat-Resistant Alloys with Application of Filler Materials”, Materials Transactions (in press).

2. K. Kurokawa, T. Sudiro, T. Sano, S. Kyo, O. Ishibashi, M. Nakamori, “High-temperature corrosion resistance of SiO₂-forming materials”, Corrosion Review, 36(2018)65-74

<https://doi.org/10.1515/corrrev-2017-0069>

3. 徳永透子, 越山将行, 墨川一哉, 大野宗一, 松浦清隆, SiAlON と耐熱合金のろう付け接合, 日本金属学会誌, 81 (2017) 143-149. doi:10.2320/jinstmet.J2016056

4. G. Saito, F. Yamaki, Y. Kunisada, N. Sakaguchi, T. Akiyama,

“Three-dimensional analysis of Eu dopant atoms in Ca- α -SiAlON via through-focus HAADF-STEM imaging, Ultramicroscopy, 175(2017)97-104.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2017.01.014>

5. N. Sakaguchi, F. Yamaki, G. Saito, Y. Kunisada, “Estimating the Spatial Distribution of Ca Dopants in α -SiAlON by Statistical Analysis of HAADF-STEM Image, Materials Transactions, 58(2017)1341-1345.

doi:10.2320/matertrans.MAW201705

6. N. Sakaguchi, F. Yamaki, G. Saito, Y. Kunisada, “Estimating the dopant distribution in Ca-doped α -SiAlON: statistical HAADF-STEM analysis and large-scale atomic modeling, Microscopy, 65(2016)400-406.

doi: 10.1093/jmicro/dfw020

[学会発表](計 15 件)

1. T. Tokunaga, K. Matsuura, M. Ohno, “Characterization of bonding between Cr-alloyed SiAlON ceramic and heat-resistant alloys”, 2018 2nd International Conference on Advanced Technologies in Manufacturing and Materials Engineering (ATMME 2018), Harbin, China, 2018.

2. K. Kurokawa, “Suppression of Formation of Harmful Products in High-Temperature Corrosion Atmospheres”, The 11th

International Workshop on Plasma Application and Hybrid Functionally Materials, Manila, 2018.
3. K. Kurokawa, "Microstructure of SiAlON/stainless steel Interface, The 11th International Symposium on Applied Plasma Science, Warsaw, 2017.
4. K. Kurokawa, High Temperature Corrosion of SiO₂ Formers", The 10th International Workshop on Plasma Application and Hybrid Functionally Materials, Hanoi, 2017.
5. 齊藤元貴, 國貞雄治, 坂口紀史, "HAADF-STEM 法によるドーパント分布解析における電子チャネリングの影響" 日本金属学会 2018 年春期講演大会, 千葉, 2018 年
6. 齊藤 元貴, 八巻 風太, 國貞 雄治, 坂口紀史, "スルーフォーカス HAADF-STEM 法によるドーパント分布解析における収束角の影響" 日本金属学会 2017 年秋期講演大会, 札幌, 2017 年
7. 坂口紀史, 八巻風太, 齊藤元貴, 國貞雄治, "HAADF-STEM による -SiAlON 中の Ca 分布評価" 日本顕微鏡学会第 73 回学術講演会, 札幌, 2017 年

その他 8 件

〔図書〕(計 1 件)

X. Yi, T. Akiyama, K. Kurokawa, "Combustion Synthesis and Spark Plasma Sintering of - SiAlON" in Nitride Ceramics (WILEY-VCH), 2015, 分担執筆、97-124.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：Cr
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

黒川 一哉 (KUROKAWA, Kazuya)
苫小牧工業高等専門学校・未登録・校長
研究者番号：00161779

(2) 研究分担者

浅見 廣樹 (ASAMI, Hiroki)
苫小牧工業高等専門学校・創造工学科・准教授
研究者番号：00547961
沖中 憲之 (OKINAKA, Noriyuki)
北海道大学・工学研究院・准教授
研究者番号：20250483
高澤 幸治 (TAKAZAWA, Koji)
苫小牧工業高等専門学校・創造工学科・准教授
研究者番号：20331952
松浦 清隆 (MATSUURA, Kiyotaka)
北海道大学・工学研究院・教授
研究者番号：60142692
張 麗華 (ZHANG, Lihua)
北海道大学・工学研究院・助教
研究者番号：60719714
坂口 紀史 (SAKAGUCHI, Norihito)
北海道大学・工学研究院・准教授
研究者番号：70344489

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()