セラミックス皮膜による蒸気タービン動翼の耐エロージョン性の向上

Improvement of Drain Erosion Resistance of Steam Turbine Blade by Ceramics Coating

技術本部　江原隆一郎[*1]　中川義清[*2]
山田義和[*2]　和田哲義[*3]
広島製作所　大崎裕彰[*4]

蒸気タービン動翼の耐エロージョン性の向上を目的にステライトに代わるCr-TiNセラミックス皮膜を開発した．同皮膜は，1987年以降国内外の蒸気タービン動翼に適用されている．今般，米国向機械駆動タービンが7.5年の連続運転を無事終了し，皮膜の健全性が証明された．そこでCr-TiNセラミックス皮膜の基本特性，耐エロージョン性及び実機への適用状況について報告する．

In order to prevent drain erosion of the turbine moving blade, we have successfully developed a Cr-TiN multilayered coating instead of the stellite plate soldered on to the blade surface. The Cr-TiN coatings have been applied to both domestic and oversea's steam turbines since 1987. Recently, the three compressor driving turbines of a major chemical company in the U. S. A. have successfully finished non-stop operation for 7.5 years and the Cr-TiN coating have been proven to be sound. This paper reports on the fundamental properties, erosion resistance of the coating and application of the Cr-TiN coating to the actual turbines.

1. まえがき

近時，石油化学プラント用の機械駆動タービンには，省エネルギー，省メインテナンスの観点から5年以上の長期間連続運転が要求される傾向にある．連続運転期間中の蒸気タービンの効率及び信頼性を確保するための必要条件の一つに動翼の耐エロージョン性の向上が挙げられる．通常，動翼のエロージョン防止のために動翼の表面にステライト板を銀ろう付けしている．しかしながら銀ろう付けには，(1) 銀ろうに含まれるカドミウムは人体に有害である，(2) 銀ろう付けには熟練作業を要しコストが割高である，(3) 銀ろう部の微小欠陥から疲労き裂が発生する，等のコスト，信頼性等の点で不具合があり，ステライト板に代る耐エロージョン皮膜の開発が望まれている．

ここでは，当社が開発した耐エロージョン性に優れたCr-TiN複合皮膜の特性と同皮膜の実機への適用状況について報告する．

2. Cr-TiN皮膜の基本特性

2.1 成膜条件

皮膜はCr-TiN複合皮膜でHCD法（Hollow Cathode Discharge Process）により母材（SUS 410 J 1材）にイオンプレーティングすることにより作成する[(1)]．蒸着時の窒素導入圧は5.6～6.7×10^{-2}Pa，窒素とアルゴンの混合ガスの導入圧は1.1×10^{-1}Paである．また，バイアス電圧を～130 V程度印加している．

Crは母材（13 Crステンレス鋼）とのなじみを考慮し，第二層皮膜として採用した．表層のTiNは，表面硬さHV≃2 000のセラミックスである．同複合皮膜の硬さを，ステライト及び他の皮膜と比較して，表1に示す．また，表2に代表的タービン動翼材SUS 410 J 1の化学組成と機械的性質を示す．

2.2 皮膜の構造

図1に，Cr-TiN皮膜試験片の断面のミクロ組織を示す．膜厚はCr 12 μm，TiN 3 μmである．母材-Cr，Cr-TiN共に均一に付着しており，それぞれの境界部に欠陥は認められない．母材は健全なマルテンサイト組織を示し，皮膜形成による結晶粒の粗大化等の劣化は認められない．

また，液体窒素中における曲げ破断面の走査電子顕微鏡による

表1　皮膜材料
Coating material

材料	厚さ (μm)	硬さ ($HV_{0.05}$)
Cr	12	441
TiN	3.5	1 880
TiN	12	1 880
Cr-CrN	18(Cr:13, CrN:5)	1 290
Cr-TiN	15.5(Cr:13, TiN:2.5)	1 530
ステライト(バルク)	—	593

表2　母材の化学組成と機械的性質
Chemical compositions and mechanical properties of tested material

	化学組成 (%)								機械的性質					
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	降伏応力 (MPa)	引張強さ (MPa)	伸び (%)	しぼり (%)	2 mmU ノッチシャルピー衝撃値 (10^4J/m²)	ブリネル硬さ (HB)
SUS 410 J 1*	0.13	0.38	0.49	0.022	0.003	0.49	12.10	0.36	570	735	27.3	68.2	263	217

* 焼入れ 1 243 K-2.7 ks 加熱後油冷，焼戻し 983 K-10.8 ks 加熱後空冷．

*1 広島研究所物質工学研究室主査 工博
*2 広島研究所実験課
*3 基盤技術研究所次長 工博
*4 原動機・風力機械技術部コンプレッサ設計課主務

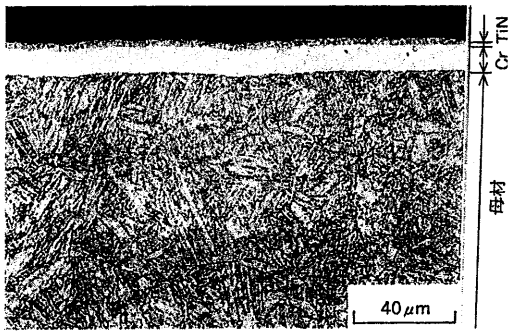

図1　Cr-TiN 皮膜試験片のミクロ組織　TiN 3 μm, Cr 12 μm
Microstructure of Cr-TiN coated steel

観察結果から，Cr，TiN ともに微細な鋳造組織を有し，母材-Cr, Cr-TiN の境界部は健全であることを明らかにしている[1]．境界部の健全性は高分解能透過電子顕微鏡による観察によっても確認している[3]．

さらに，X 線回析の結果，耐エロージョン性に優れた皮膜では，Cr(bcc) は (110)，TiN(fcc) は (111) の最密結晶面を示すことを明らかにしている[2]．

2．3　付　着　力

図2に Cr-TiN 皮膜試験片のスクラッチ試験結果を示す[2]．同図から臨界荷重は母材の表面粗さが小さくなるほど大きく，皮膜試験片の耐エロージョン性向上の一因となっている．また，TiN 皮膜へのバイアス電圧の印加は臨界荷重を増加させ，付着力の向上に効果があることが明らかである．このことは，高分解能電子顕微鏡観察の結果，Ti 原子が Cr 側に侵入していること[3]からも裏付けられる．なお，X 線回析の結果，バイアス電圧の印加によって得られた耐エロージョン性に優れた皮膜の優先方向は TiN 皮膜では (111)，Cr 皮膜では (200) であることが明らかにされている[1]．

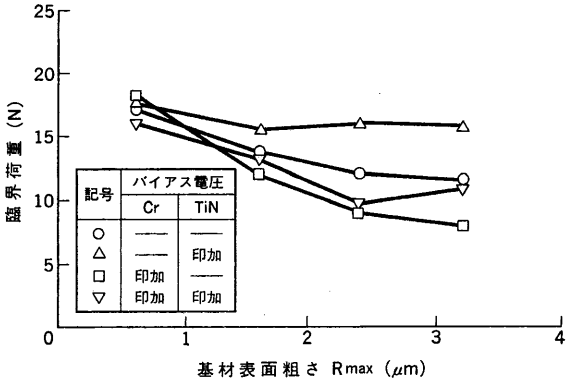

図2　スクラッチ試験結果　バイアス電圧を負荷し，表面粗さが小さいほど母材への付着力大．
Scratch test results

2．4　機械的性質，疲労強度及び腐食疲労強度

Cr-TiN 皮膜試験片の引張強さ，伸び，シャルピー衝撃値，曲げ強さは裸材と同等で Cr-TiN 皮膜による機械的性質の劣化は全く認められない．

Cr-TiN 皮膜を施した実動翼の曲げ疲労試験及び丸棒平滑試験片による回転曲げ疲労試験の結果，同皮膜による動翼の疲労強度の低下は全く認められないことが明らかにされている[1]．また，丸棒平滑試験片による回転曲げ腐食疲労試験の結果，Cr-TiN 皮膜試験片の腐食疲労強度は裸材と同等であることを認めている．以上のように，Cr-TiN 皮膜は動翼の機械的性質，疲労強度及び腐食疲労強度に悪影響を全く与えないことが分かる．

2．5　耐熱衝撃性及び耐蒸気酸化性

Cr-TiN 皮膜試験片に発停条件を考慮に入れた室温から 773 K に至る加熱-冷却（加熱時間 0.9，保持時間 3.6，冷却時間 1.8 ks）を 10 回繰返した結果，TiN 皮膜の色調の変化及び母材からのはく離は全く認められなかった[1]．また，同皮膜試験片を加熱蒸気中に 360 ks（100 h）保持後測定した酸化減量は約 1 g/m² (0.1 mg/cm²) 程度と少なかった．この場合 TiN 皮膜の色調に若干の変化があったが，母材からのはく離は認められなかった．

3．Cr-TiN 皮膜の耐エロージョン性と評価

皮膜の耐エロージョン性はキャビテーション・エロージョン試験により評価した．同試験は，直径 15.9 mm，高さ 7 mm の円板状試験片の表面に Cr-TiN 皮膜を施し，試作のキャビテーション・エロージョン試験装置を用いて ASTMG 32-77 に従って実施した[1]．試験周波数は 18.3 kHz，試験片先端の振幅は 40 μm とした．また，試験槽内のイオン交換水の温度は試験中 290 K 一定に保った．

図3に Cr-TiN 皮膜試験片のキャビテーション・エロージョン試験結果を，ステライト及び他の皮膜試験片と比較して示す．同図から，キャビテーション・エロージョンによる皮膜試験片の重量減は母材よりも小さく，各種の皮膜試験片の中で Cr-TiN 皮膜がステライトとほぼ同等で最も優れていることが明らかである．

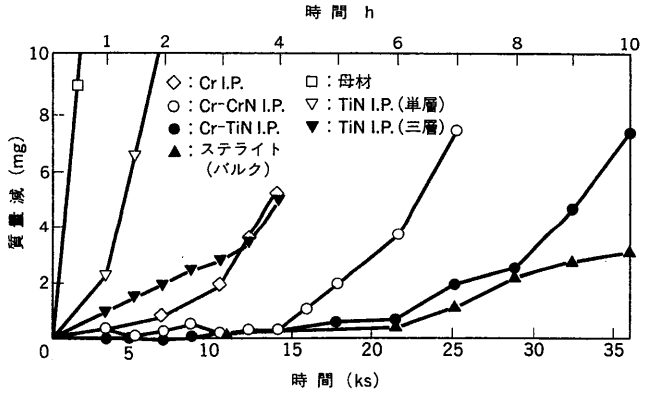

図3　キャビテーション・エロージョン試験結果　Cr-TiN 皮膜の耐エロージョン性はステライトに匹敵する．
Cavitation erosion testing results of ion-plated specimens

このことは，Cr-TiN 皮膜の Cr，TiN の皮膜厚さを変えても，また母材が 17-4 PH 鋼の場合にも同様に認められている[4]．

走査電子顕微鏡による試験片表面の観察の結果，母材では表面のほぼ全面がエロージョンにより損傷していたのに比較し，Cr-TiN 皮膜試験片の皮膜表面では一部が損傷しているだけであった．対向型振動試験法によりキャビテーション・エロージョン試験を行い，TiN 単層皮膜表面の経時変化を詳細に観察した結果，エロージョンによる TiN 皮膜の脱離挙動は図4の断面模式図に示すように下記の3つの過程を経て進行することが推察されている[3]．

(1)　皮膜施行時に生じた微小欠陥を発生源として小穴が生じ，その面積はほとんど変わらないが，深さだけが徐々に増加して母材に達する（図4 A～C）．

(2)　その後，小穴の周囲に薄く貝殻状の脱離が増加する（図4

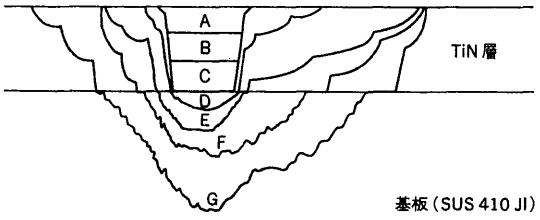

図 4　TiN 皮膜の脱離挙動
Schematic illustration of pit growing on 10 μm TiN coated steel

D).

(3) さらに，貝殻状の部分が薄片状にはげて脱離面積が増加する（図 4 E～G).

なお，エロージョンによる損傷の起点となる微小欠陥は，研磨の際に母材表面に生じた傷によることが多い.

Cr-TiN 皮膜試験片の耐エロージョン性は皮膜施行時のバイアス電圧，皮膜の構造，付着力等のほかに皮膜の残留応力の影響を受ける．図 5 は施行のままの TiN 皮膜試験片と TiN 皮膜を成膜後に焼戻し処理を行い残留応力を除去した TiN 皮膜試験片に関する対向型振動法によるキャビテーション・エロージョン試験結果[3]である.

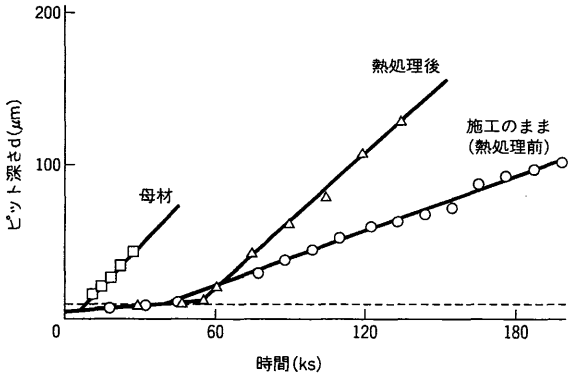

図 5　キャビテーション・エロージョン速度に及ぼす残留応力の影響　熱処理により残留応力が消失し，耐エロージョン性の改善効果は消失する.
Residual stress effect on cavitation erosion rate

焼戻し処理により皮膜の損傷速度（48 ks 以前の直線の傾き）は変わらないが，母材の損傷速度は大きくなり皮膜を施さない試験片とほぼ一致している．熱処理により皮膜自身の性質は全く変わらず母材のみの性質が裸材と同一の状態に変化したことが分かる．このように TiN 皮膜に存在する圧縮残留応力が Cr-TiN 皮膜試験片の耐エロージョン性を向上させていることが明らかである.

Cr-TiN 皮膜試験片の TiN 皮膜の残留応力を（2θ-$\sin^2\psi$）X 線応力測定法により測定した結果，同皮膜には 1 700～2 400 MPa の圧縮残留応力が存在していることが明らかにされている.

また，皮膜の圧縮残留応力は母材にバイアス電圧を印加することによって増加させ得る[5][6].

4. 実機への適用

イオンプレーティング皮膜の蒸気タービン翼への適用は，1984 年の国内向け機械駆動タービンの最終段動翼への TiN 単層皮膜が初例である．その後 Cr-TiN 皮膜を国内 7 台，国外 5 台に適用し，タービンはすべて順調に稼働している.

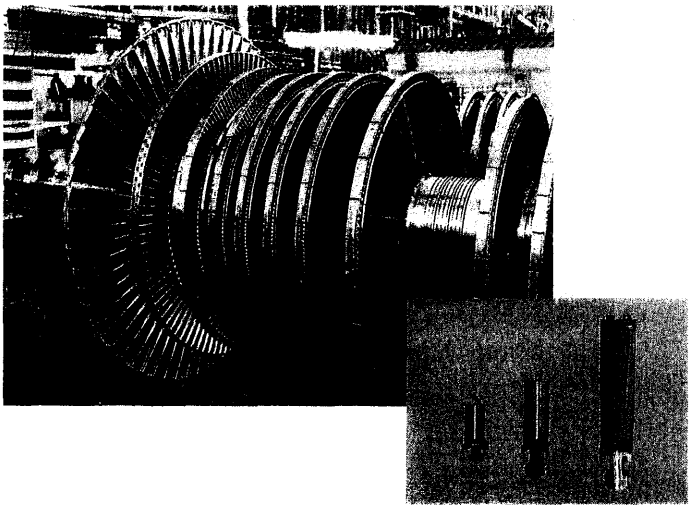

図 6　Cr-TiN 皮膜を施した実機タービン　L-1, L-2, L-3 段に Cr-TiN 皮膜を施している.
Cr-TiN coated turbine

図 6 は米国の化学プラント用機械駆動タービンの L-1, L-2, L-3 段への Cr-TiN 皮膜の適用例である．同タービンは，1995 年 1 月に 7.5 年の連続運転を無事終了した.

開放後 3 台のタービン翼を点検したが，リーディングエッジ部の皮膜にはく離などは認められず良好な表面状況を呈していることが明らかになった.

各タービンから採取した動翼を切断し，皮膜の付着状況を観察し，膜厚を測定した．図 7 に走査電子顕微鏡による断面の観察結果を示すが，TiN-Cr，Cr-母材の付着状況は良好で施行時と全く変わらないことが明らかである.

また，超音波スペクトロマイクロスコピーにより表面漏えい波の速度を測定し，Cr-TiN 皮膜の弾性特性，TiN-Cr，Cr-母材の密着性について評価した結果，7.5 年の連続運転により皮膜の変化は認められないことを把握している[7].

図 7　7.5 年連続運転後の Cr-TiN 皮膜試験片のミクロ組織　7.5 年運転後も Cr-TiN 皮膜は健全.
Microstructure of Cr-TiN coated steel after non-stop operation for 7.5 years.

表 3 に膜厚測定結果の一例を示すが，TiN 皮膜厚さはすべてスペック値以上で，7.5 年の連続運転後も健全な状態を保っていることが明らかになった.

5. あ と が き

これまでの研究により，Cr-TiN イオンプレーティング皮膜は

表3　7.5年連続運転後の膜厚測定結果
Thickness of Cr-TiN coating after non-stop operation for 7.5 years

皮　膜	膜　厚	平　均	規　格
TiN	4.70, 3.80 3.95, 3.75 3.75	3.83	3 ±0.5
Cr-TiN	15.95, 14.40 14.50, 14.25 14.45	14.45	$15\pm\frac{1}{3}$

ステライト板の銀ろう付けの際に遭遇することのある疲労強度の低下を引起こすことなく，タービン動翼の耐エロージョン性を向上させ得る有効な皮膜であるとの結論が得られている．

また，同皮膜を適用した国内外のタービンはすべて順調に稼働中であり，米国の化学プラントの機械駆動タービンへの適用例からも明らかなように，7.5年という長期連続運転にも耐え得ることが明らかになった．

しかしながら，現状ではタービン動翼のドレン・エロージョン挙動の定量評価法はまだ確立されていないので，キャビテーション・エロージョン試験結果から実機タービン動翼のドレン・エロージョン挙動を定量的に見積ることは容易ではない．今後，研究室の試験データに実機からのデータを加味することにより，さらに耐エロージョン性に優れた皮膜の開発を目指したい．

参考文献

(1) Ebara, R., Nakajima, H., Odohira, T., Wada, T. and Hatano, M., Proc. of the 16 th Turbomachinery Symposium, p. 3 ～ 8 ASME 1987
(2) Odohira, T., Wada, T., Ebara, R. and Kobayashi, T., Surface and Coating Technology 33 (1987) p.305～308
(3) Matsumura, M., Oka, Y., Ebara, R., Kobayashi, T., Odohira T., Wada, T. and Hatano, M., Environmentally Assisted Cracking, Science and Engineering, ASTM STP 1049, W. B Lisagor, T. W Crooker and B. N. Leis, Eds, ASTM p.521～533 1990
(4) 江原隆一郎ほか, 17-4 PH 鋼製タービン動翼の耐エロージョン性の向上（未発表資料）
(5) 西田典秀，川崎仁士，本田和男，細川智生，第71回学術講演会要旨集，金属表面技術協会（1985）p.74
(6) 稲川幸之助，渡辺一弘，田中一郎，斉藤一也，伊藤昭男，プレーティングとコーティング（1985）p.34
(7) 相沢龍彦ほか，超音波マイロクスペクトロスコピーによるセラミックス皮膜翼の健全度診断（未発表資料）

開放特許・新案

流体逆流制限装置

特許　第1384041号
発明者　神戸造船所　永岡悦雄

お問合わせ先
三菱重工業株式会社
技術本部特許契約部技術契約課
〒 220-84　神奈川県横浜市西区みなとみらい三丁目3番1号
☎　横浜（045）224-9448
FAX　横浜（045）224-9908

本発明によれば配管入口ノズル部における逆行流抵抗機能を充分に満足せしめ，プラント全体の安全性を高めることができる．

端部にほゞ半球状の凹座面が形成された管と該凹座面に転動自在に嵌装された球状抵抗体とよりなり，ほゞ中央部に緯線方向にのびて形成された該凹座面に外面が相接する環状ベーン，同環状ベーンの一端から経線方向に延び該凹座面に摺接する複数の円弧形リブ及び該環状ベーン近傍から前記リブと反対方向に配設され大端面が該凹座面に摺接可能の中空円錐体より該抵抗体を構成し，該大端面に外周縁に沿って凹みを形成し，更に該大端面の軸方向投影面積を該リブの軸方向投影面積より大きくしたことを特徴とする流体逆流制限装置．

図1は本発明流体逆流制限装置の縦断面図で，そのボールは図2のB-B断面で示す図，図2は図1のA方向からボールを見た平面図．

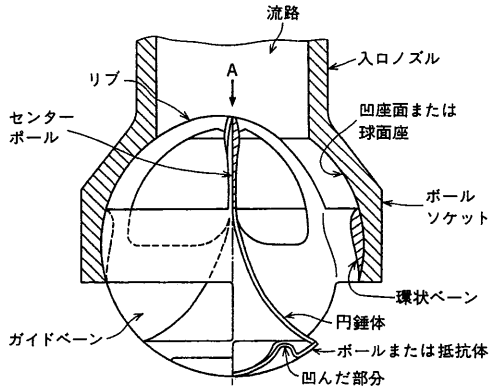

図1

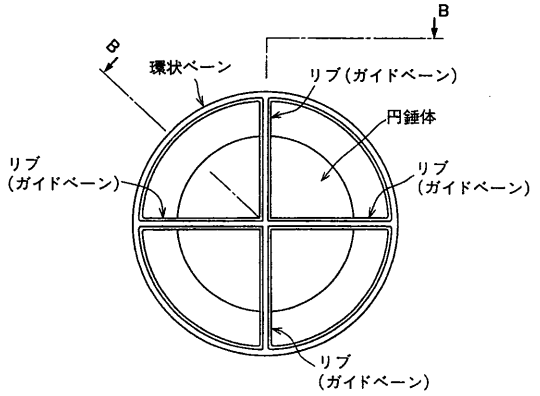

図2