

ゾルゲル法による鉄酸化物付着抑制 コーティング技術

(株)東芝 磯子エンジニアリングセンター
原子カシシステム設計部 材料設計担当

森島康雄

2013年6月27日

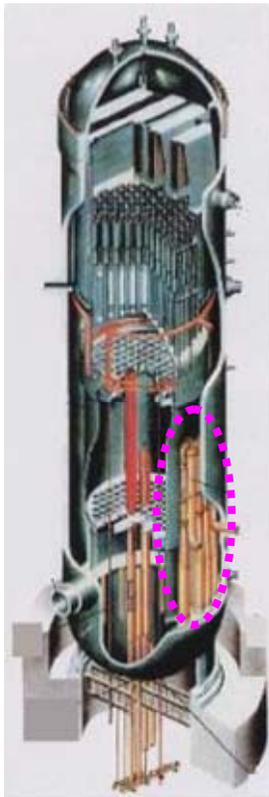


東芝グループは、持続可能な
地球の未来に貢献します。

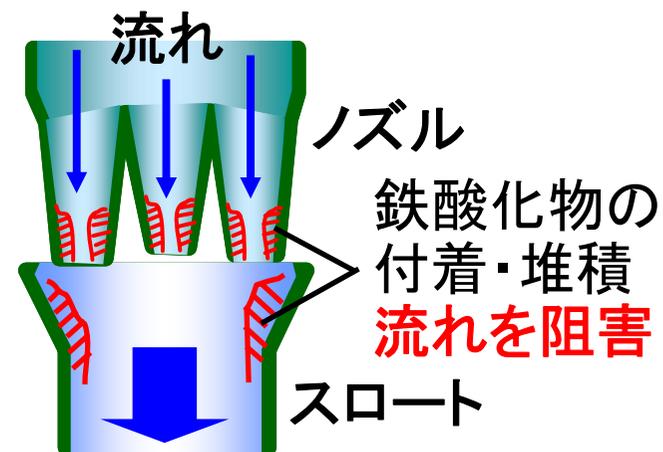
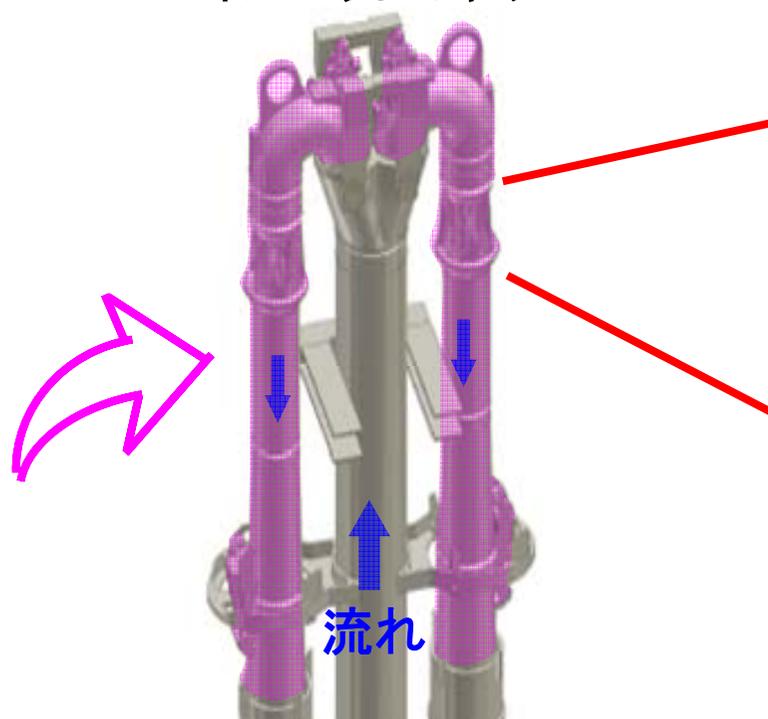
ジェットポンプ

- 沸騰水型原子炉では、原子炉容器内に収納したジェットポンプと原子炉容器外部に設置した再循環ポンプとを組み合わせた再循環系統設備（再循環系ループ）が設けられている。

沸騰水型原子炉



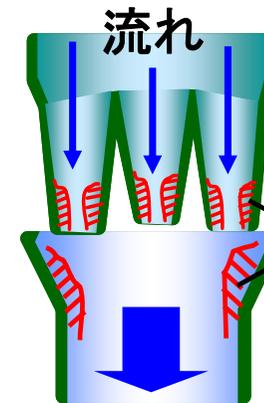
ジェットポンプ
インレットミキサ



背景・手段・目的

背景

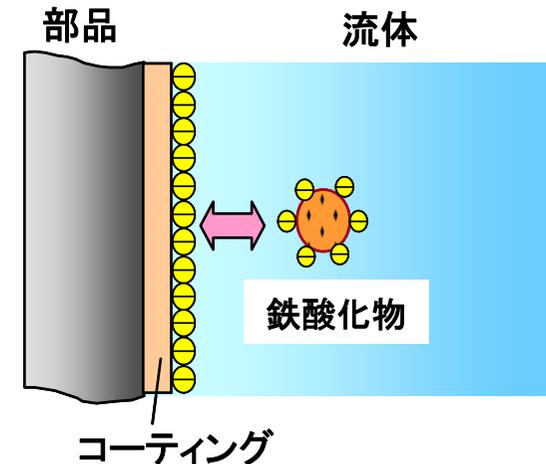
流体の関与する機器・システムにおいて、流体中に含まれる微量の固形分が部品の一部に付着堆積し、機器・システムの効率を低下させてしまう場合がある。



鉄酸化物の
付着・堆積
流れを阻害

手段

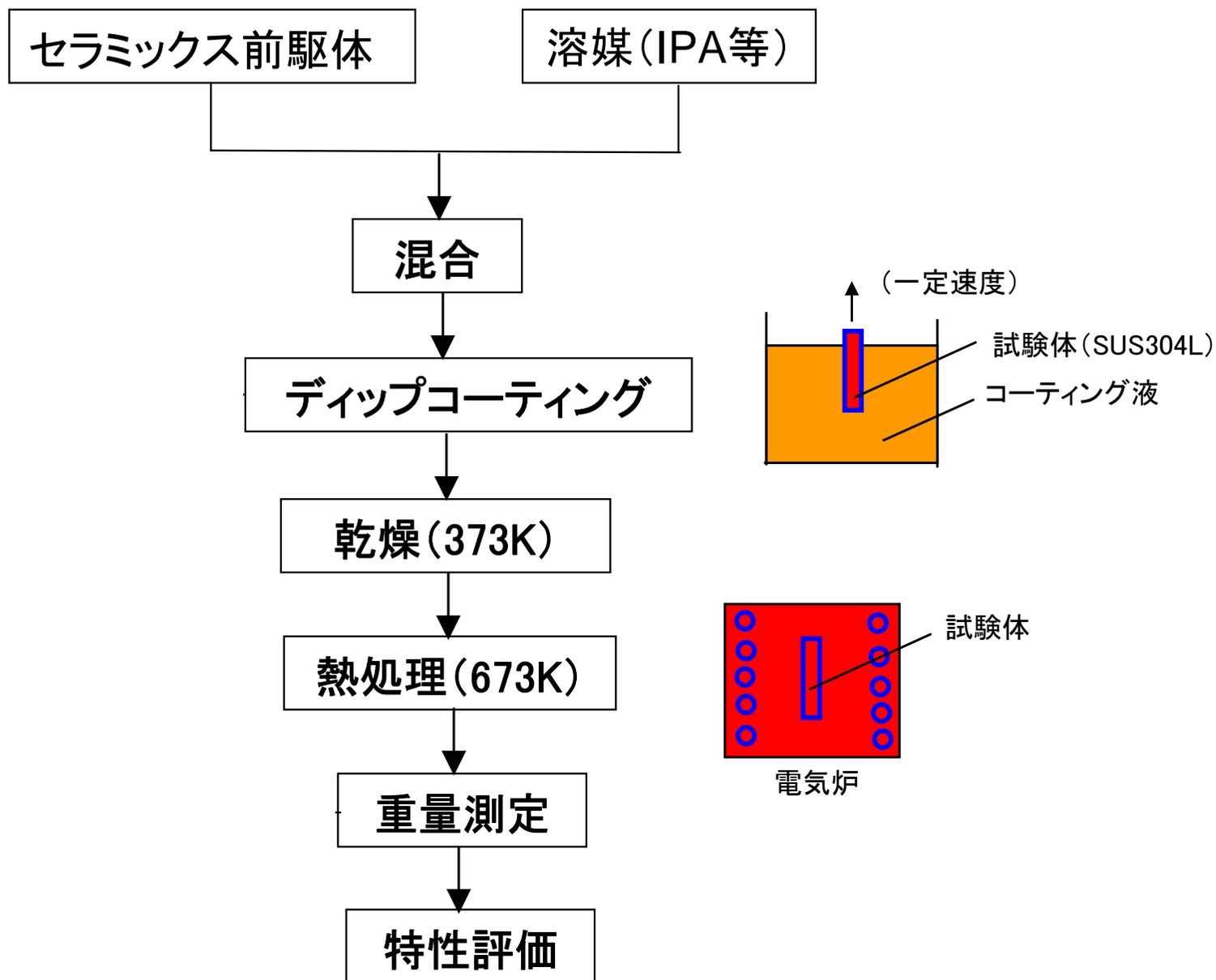
鉄酸化物の付着を抑制する方法の1つとして、流体と接する部品表面に流体中の鉄酸化物と同じ符号の表面電位(ゼータ電位)をもつ皮膜をコーティングすることで、電気的な反発力を形成する方法がある。



目的

安価で大型・複雑形状部品に適用可能なゾルゲルプロセスを用いて、ステンレス鋼への流体中鉄酸化物の付着を抑制するコーティング技術を開発する。

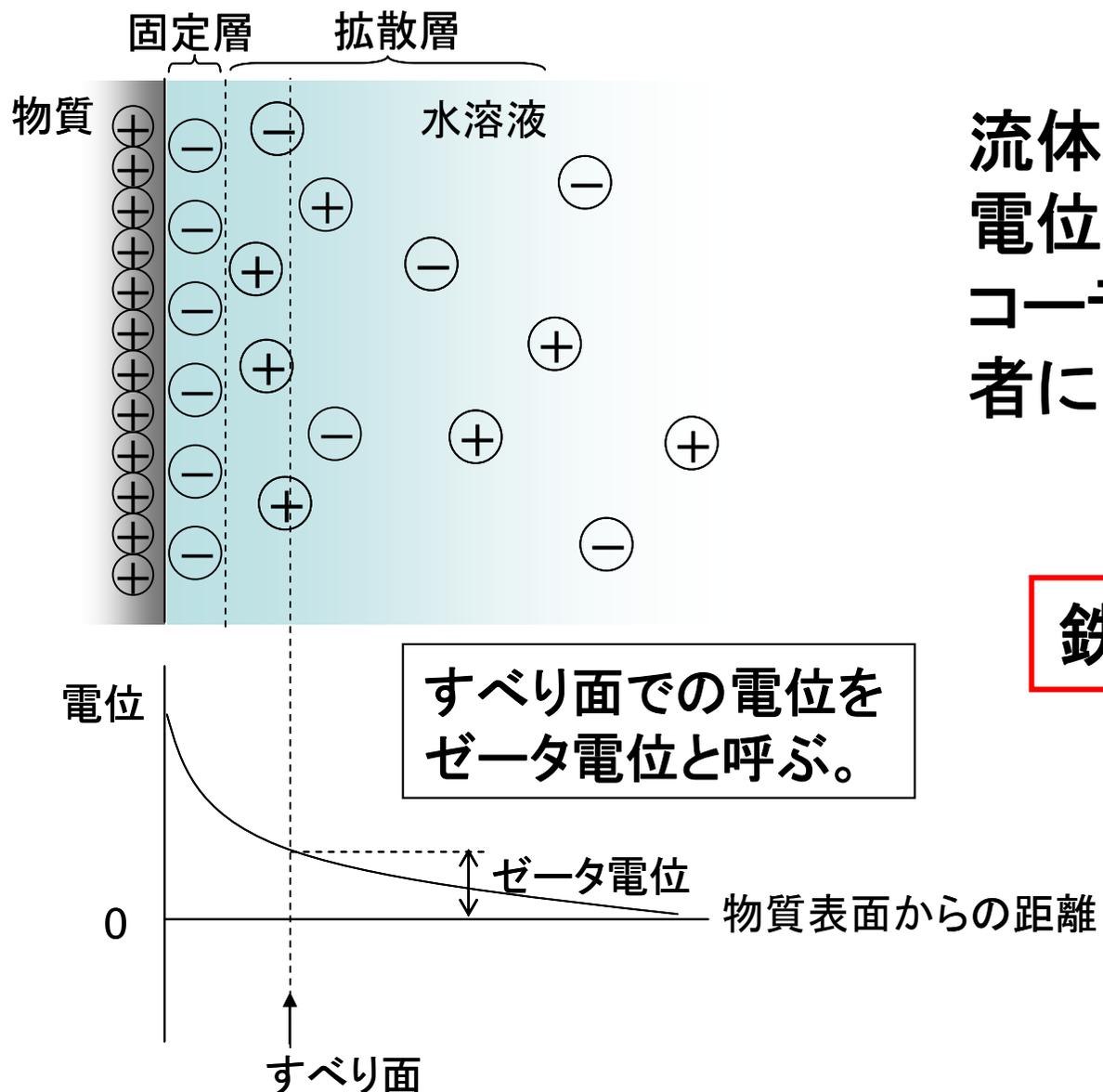
コーティング皮膜形成プロセス



コーティング皮膜の評価項目

1. 表面電位（ゼータ電位）
2. 基材への密着強度
3. 微細構造観察
4. 流体中における鉄酸化物の付着特性

ゼータ電位の定義と付着抑制の原理



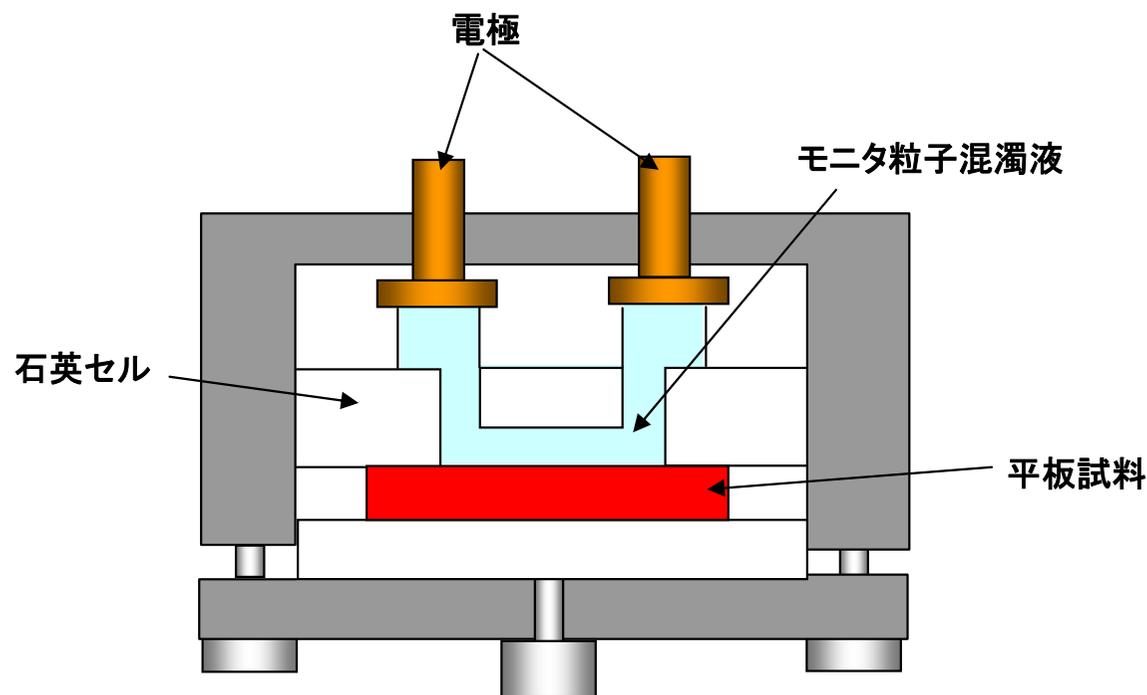
流体中の鉄酸化物とゼータ電位が同符号となる皮膜をコーティングすることで、両者に電気的な斥力が発生



鉄酸化物付着を抑制

ゼータ電位測定方法

測定条件



装置: 電気泳動光散乱光度計

光源: He-Neレーザ

測定モード: ヘテロダイン法

測定角度: 20°

電圧: 80V

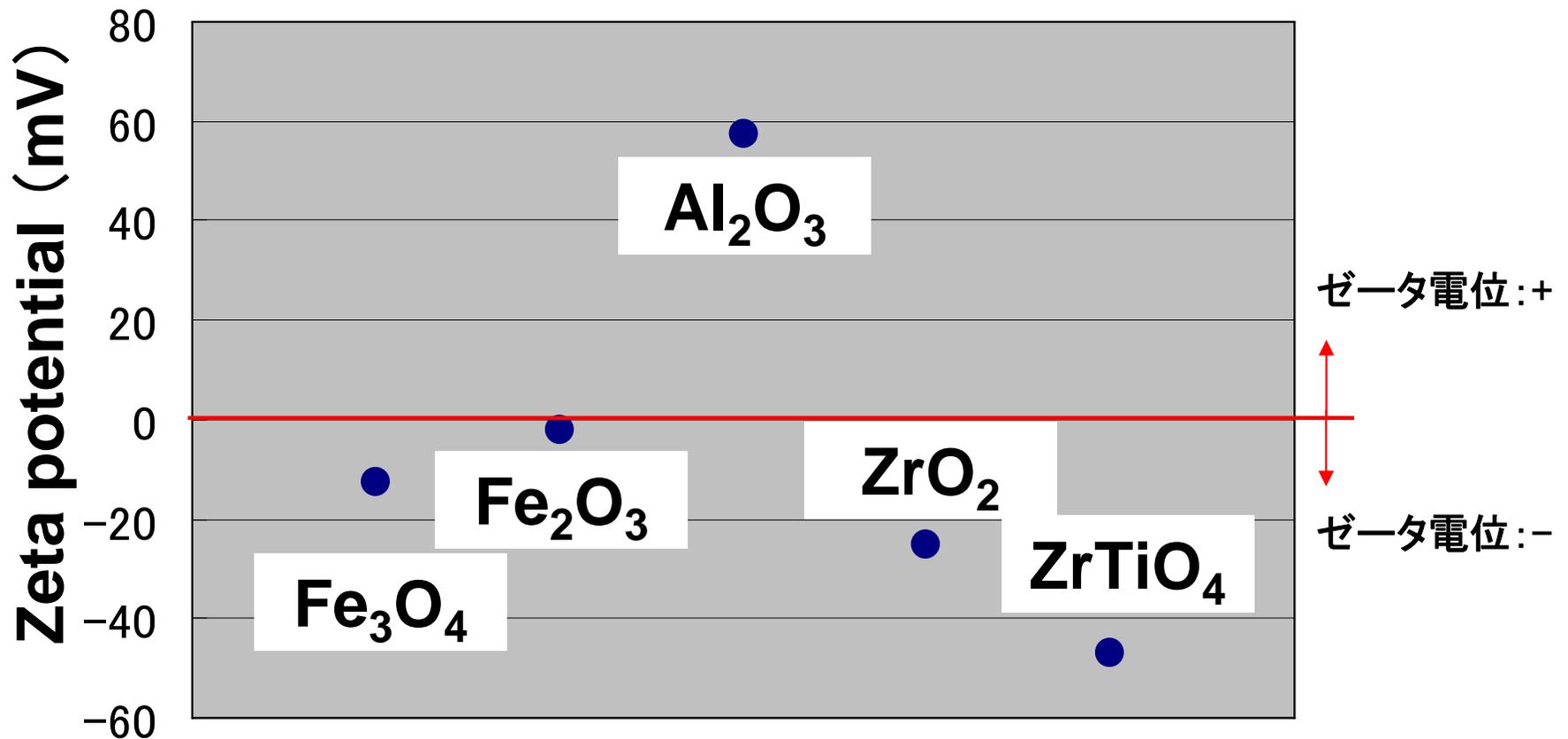
温度: $25 \pm 2^\circ\text{C}$

測定室雰囲気: $23 \pm 2^\circ\text{C}$

試験体寸法: $20 \times 40 \times 1\text{mm}$

測定液: 蒸留水 (pH=7、モニター粒子 (ポリスチレンラテックスをヒドロキシプロピルセルロースでコーティングし10mM NaCl 溶液中に分散させたもの) を添加)

ゼータ電位測定結果



●鉄酸化物粉末のゼータ電位はマイナス。 ZrTiO_4 のゼータ電位もマイナスである。→付着抑制効果が期待

熱サイクル試験後の皮膜密着強度の測定結果

●試験条件

・試験環境: 大気中

・熱サイクル条件

38°C ⇄ 290°C (120 回) +

200°C ⇄ 290°C (200 回)

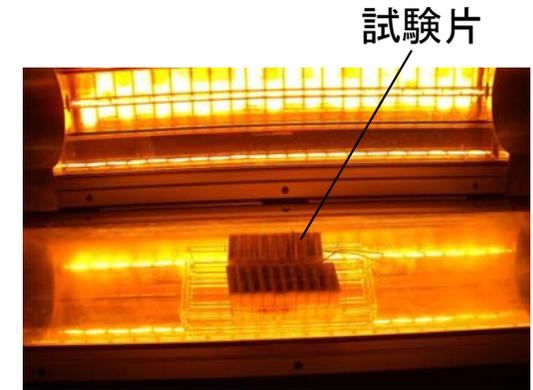
(実機40年相当熱サイクル模擬)

・試験片

20 × 40 × 1mm、ZrTiO₄コーティング

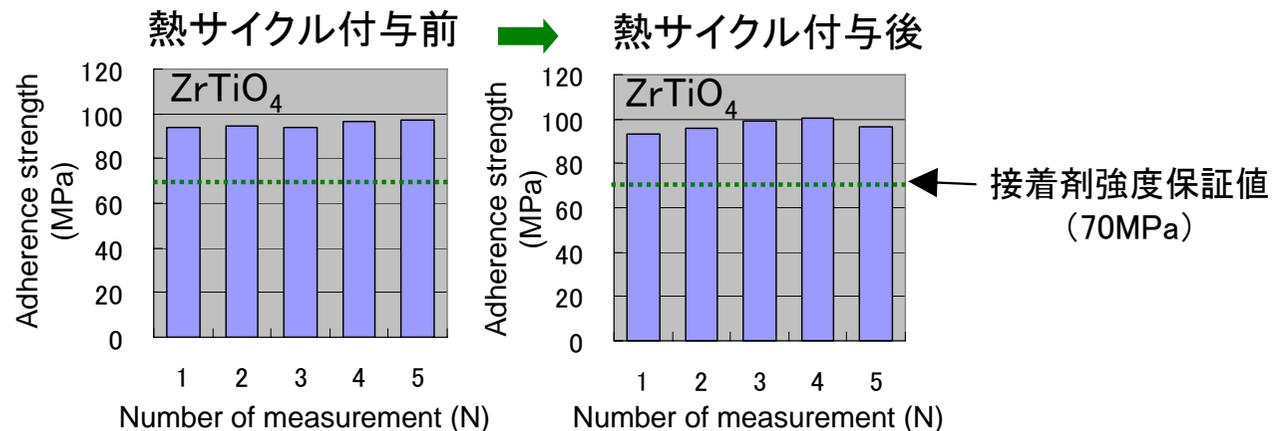


熱サイクル試験装置炉
(電気炉)



試験状況

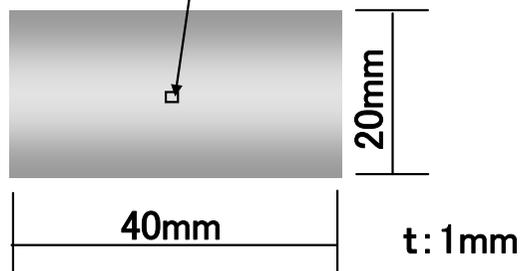
●熱サイクル付与後の密着強度



●ZrTiO₄コーティング皮膜は、熱サイクル付与後も接着剤の強度を上回る高い密着強度を示した。

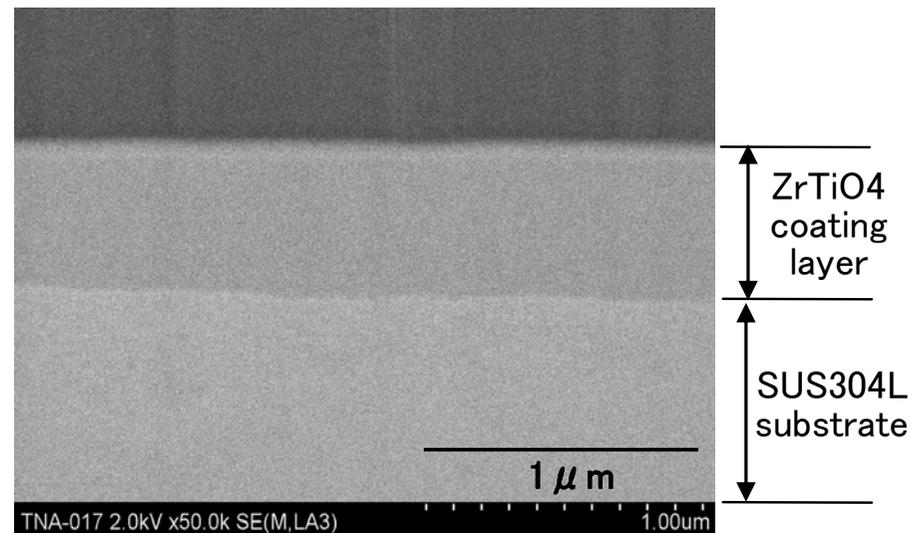
コーティング皮膜の微細構造観察結果(1)

FIB*により、コーティング皮膜断面観察用微細試験片を採取



ZrTiO₄コーティング試験片

皮膜断面のFE-SEM観察

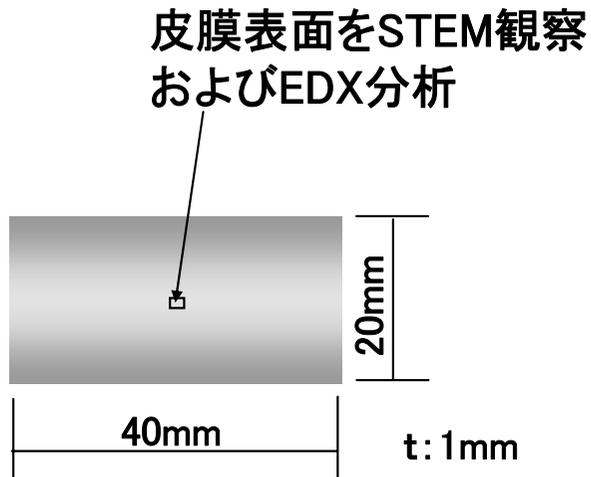


●ZrTiO₄皮膜とステンレス鋼基材との界面には隙間等が見られない。

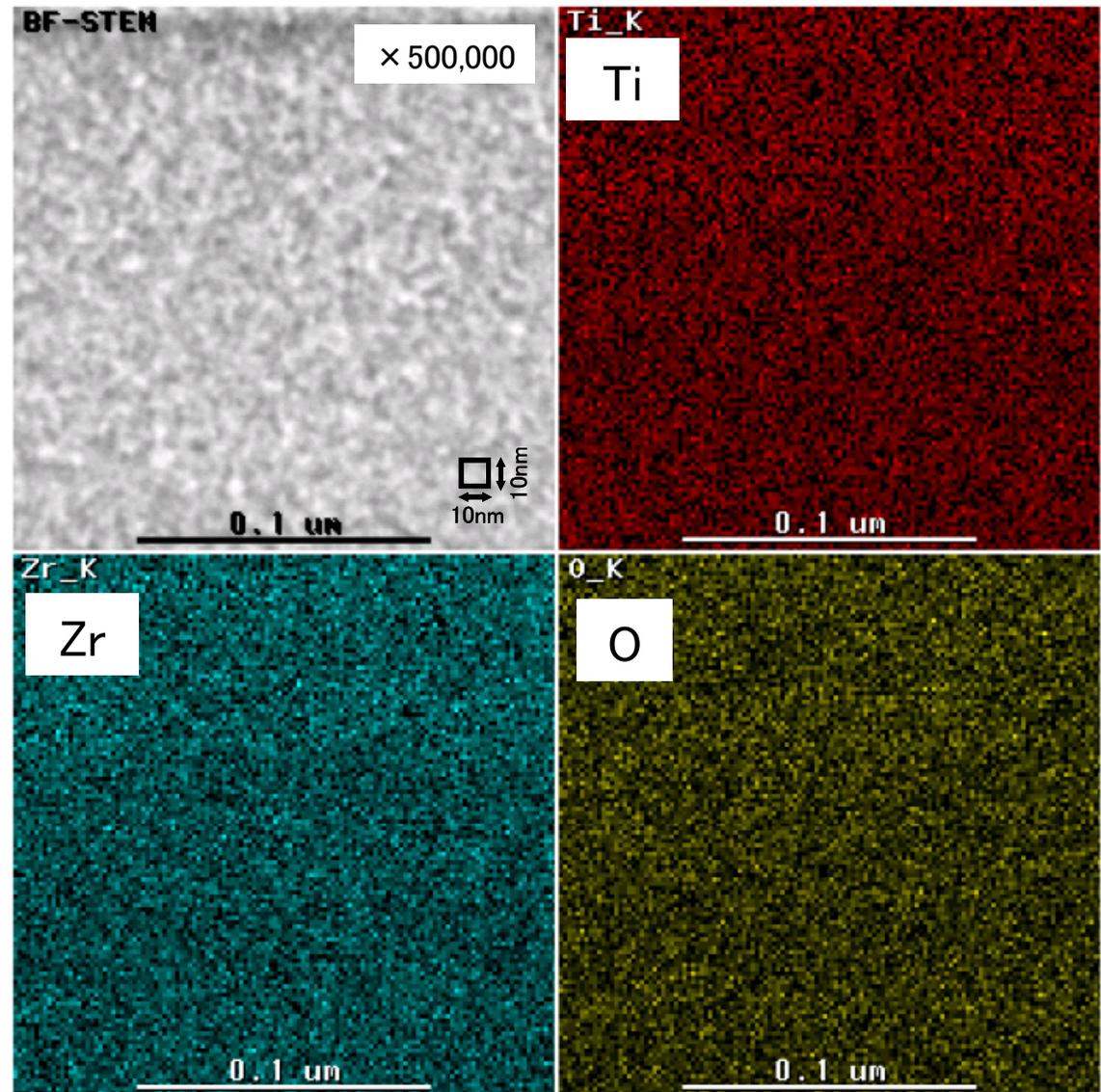
* FIB : Focused Ion Beam (集束イオンビーム)

コーティング皮膜の微細構造観察結果(2)

皮膜のSTEM像、及びEDXマッピング分析

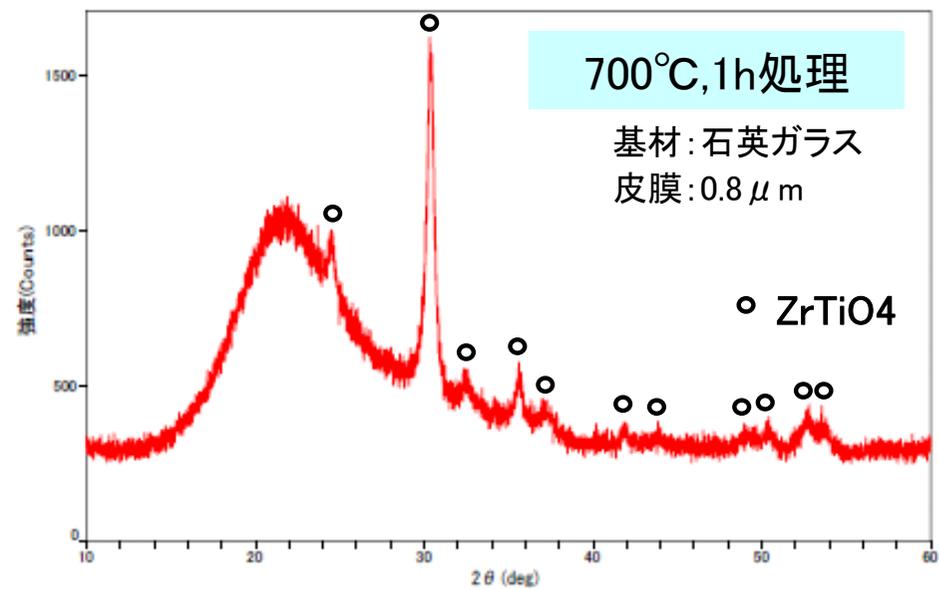
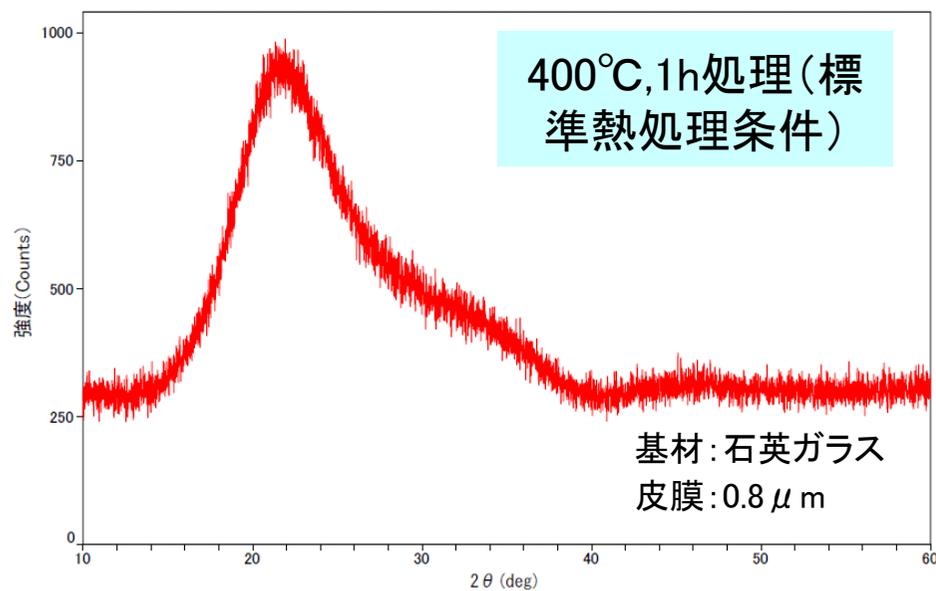


ZrTiO₄コーティング試験片



- ZrTiO₄皮膜は、TiとZrがナノオーダーで均一に分散した酸化物構造を有している。

皮膜構成結晶相の熱処理温度依存性

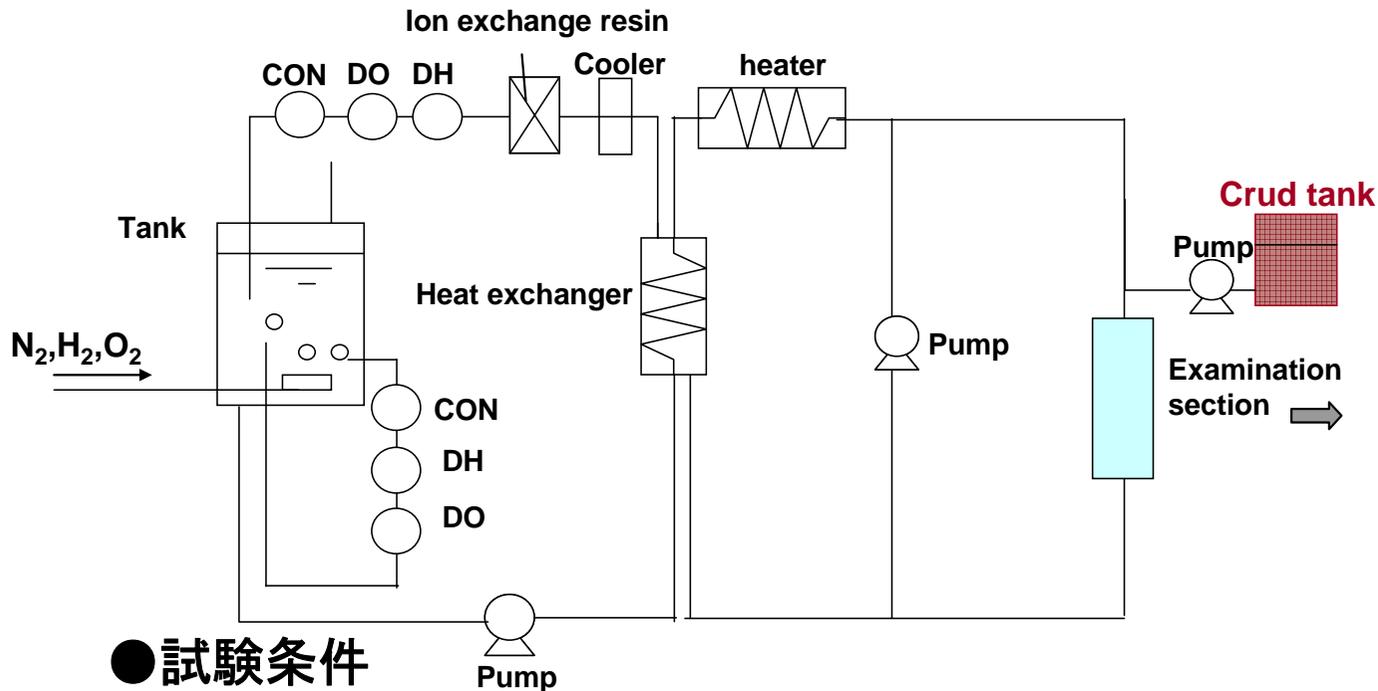


●熱処理温度400°Cではアモルファス。700°C以上でZrTiO₄が結晶化する。

鉄酸化物付着特性試験方法

●鉄酸化物付着特性試験装置

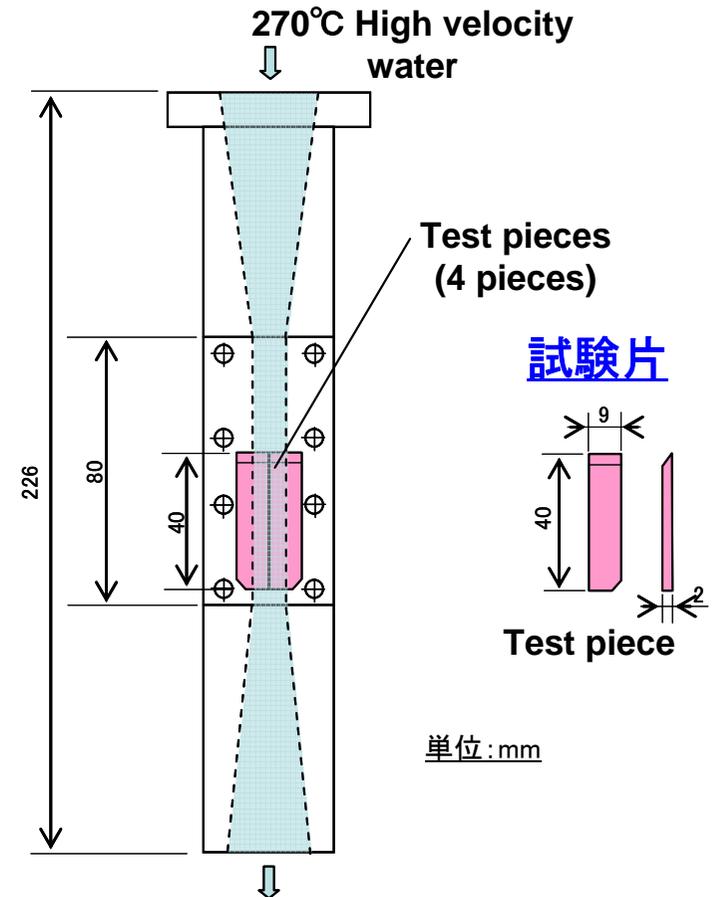
試験ループ



●試験条件

温度	270°C (圧力: 9.8MPa)
流速	63 m/s
水質	溶存酸素濃度5ppb、溶存水素濃度40ppb
鉄酸化物濃度	50ppb (Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄ =1/1)
鉄酸化物形態	平均粒径約50nm のFe ₂ O ₃ (ヘマタイト)、及び平均粒径約70nm のFe ₃ O ₄ (マグネタイト)

試験セクション

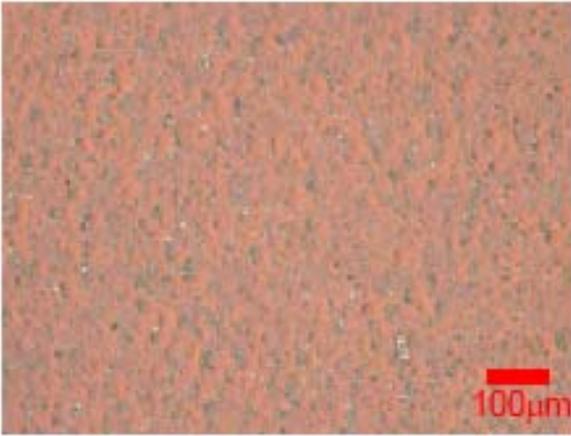
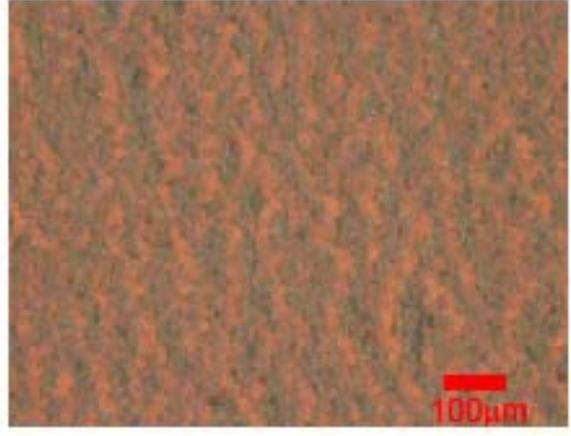
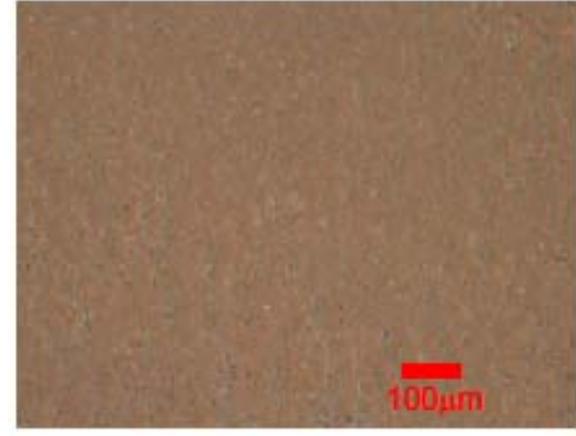


●評価方法

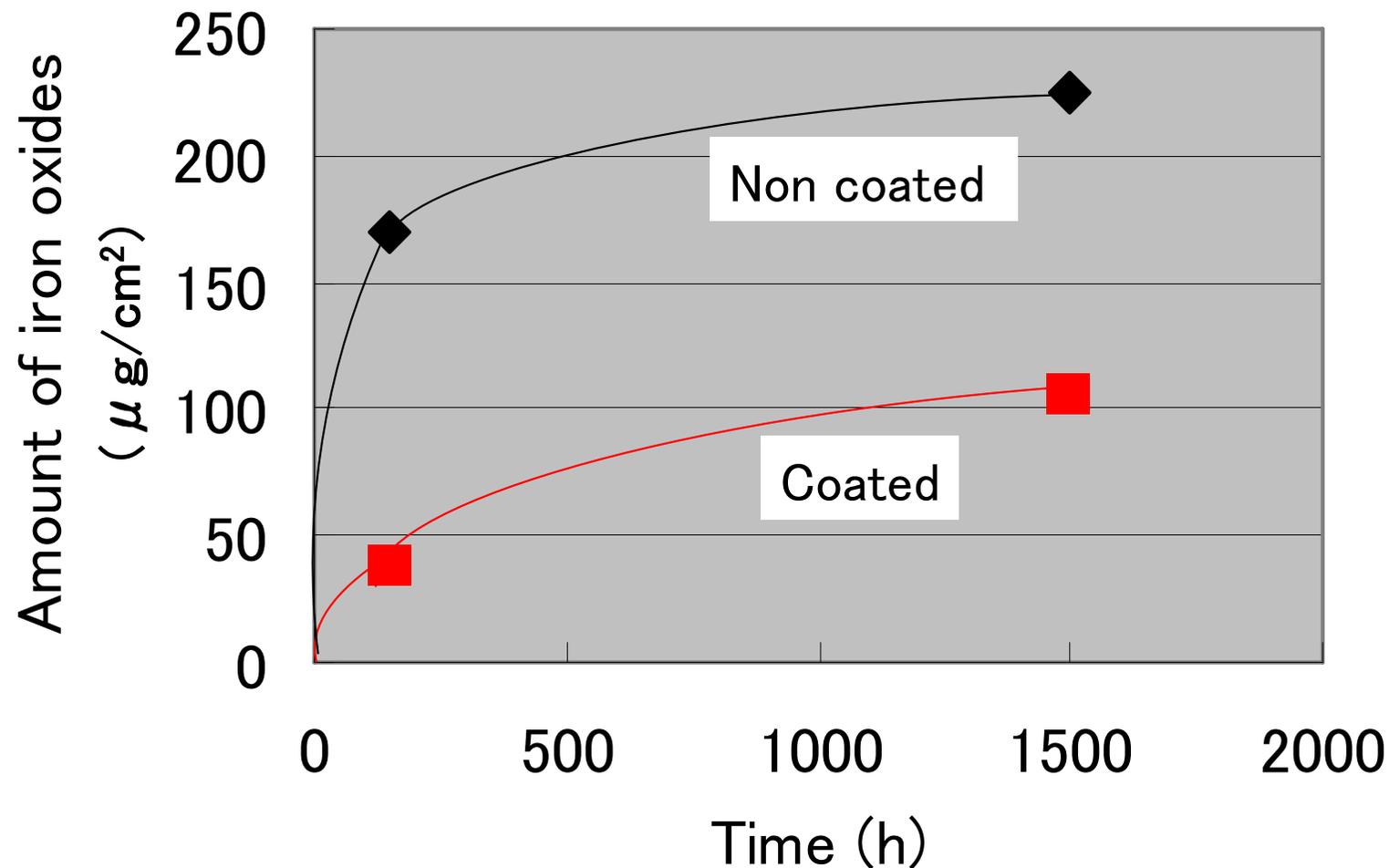
- ①高速ループから試験体を取り出した後、純水中にて超音波洗浄
- ②これを吸引ろ過してフィルターに収集
- ③蛍光X線分析により付着量を算出

鉄酸化物付着特性試験後表面観察結果

マイクروسコープによる表面観察

	コーティングなし	コーティング施工
150時間後		
1,500時間後		

鉄酸化物付着特性試験結果



●鉄酸化物の付着量は、 ZrTiO_4 コーティングにより1/2以下に低減する。

まとめ

ゾルゲル法を用いてステンレス鋼基材上にセラミックスコーティング皮膜を形成し、基礎物性を調べた結果、以下の結論を得た。

- ZrTiO_4 皮膜は、流体中の鉄酸化物($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$)と同符号である負のゼータ電位を有する。
- ZrTiO_4 皮膜は、熱サイクル付与後もステンレス基材に対し高い密着強度(70MPa以上)を有する。
- ZrTiO_4 皮膜は、流体中においてステンレス鋼部材への鉄酸化物の付着を抑制する効果がある。

TOSHIBA

Leading Innovation >>>