

(技術資料)

耐繰り返し酸化性に優れた超々臨界圧石炭火力発電ボイラ用オーステナイト系耐熱ステンレス鋼管

Heat-resistant Austenitic Stainless Steel with Excellent Cyclic Oxidation Resistance for Ultra-supercritical Pressure Coal-fired Boiler



宮村剛夫*¹ (工博)
Dr. Takeo MIYAMURA



難波茂信*¹
Shigenobu NANBA

A heat-resistant stainless steel has been developed for boiler tubes installed in ultra-supercritical (USC) pressure coal-fired boilers. USC boilers have excellent generation efficiency, thanks to steam with a higher temperature and pressure than those of existing sub-critical and supercritical boilers. However, the enhanced steam condition tends to cause problems related to oxidation, corrosion and creep degradation in boiler tubes. In particular, once scale has formed, it can peel off and accumulate, causing serious damage not only to the boiler tubes, but also to the turbine blades of the generator. The newly developed steel contains cerium, a rare earth element known to suppress the peeling-off of the scale, and has a cyclic oxidation resistance higher than that of conventional steel. This prevents boiler tube and turbine blades from being damaged, while keeping their properties, such as high temperature creep and corrosion resistance, at the same levels as those of conventional steel.

ま え が き = 世界の電力需要は拡大の一途をたどっており、とりわけ新興国では安定した電力を安価に供給することが社会発展の維持に不可欠な課題となっている。太陽光発電や原子力発電などのクリーンエネルギーが注目を集めているものの供給安定性や安全性の問題もあり、旧来の火力発電も主要な発電方式であり続けると考えられている。とくに、安価な燃料を使用する石炭火力発電は新興国の電力供給で重要な役割を果たすと想定される。一方で、石炭火力発電は単位発電量当りのCO₂排出量が多く、発電効率の向上が課題となっている¹⁾。

汽力（蒸気ボイラ）による火力発電の発電効率は蒸気温度と蒸気圧力に依存し、より高温高压な条件で運転することが望まれている。600℃級の蒸気条件を用いた超々臨界圧（Ultra Super Critical：USC）石炭火力発電ボイラが現状最も優れた発電効率を誇るが、このような蒸気条件の実現は熱交換器用鋼管材料の耐熱性が重要な鍵を握っており、高温高压に耐える過熱器管・再熱器管（ボイラチューブ）の材料開発が発電効率の向上、およびCO₂排出の抑制に繋がる。

当社では、高効率火力発電ボイラの世界的な普及によるCO₂排出抑制の重要性に着目し、優れた高温強度や耐酸化性の創出に必要な技術開発を行っている。それらの中でも本稿では、USC石炭火力発電ボイラのボイラチューブ向けに開発したオーステナイト系ステンレス鋼について、開発材の特徴および試作した板材の諸特性について述べる。

1. 開発鋼の成分設計・組織制御

1.1 成分設計

開発鋼の代表成分を表1に示した。耐食性やオーステナイト相の安定化といったオーステナイト系耐熱ステンレス鋼としての基本特性を付与するため、Fe-18wt%Cr-8wt%Niの成分系を基にした。これに脱炭・脱硫に寄与するSi、Mnを、また析出強化による高温クリープ強度に作用するC、Nb、Ti、Cuといった析出元素を添加している。さらに、ボイラチューブ内面の酸化スケールの耐剥（はく）離性を向上させる目的でCeを添加している。

1.2 オーステナイト組織の結晶粒制御

オーステナイト系ステンレス鋼が優れた耐酸化性を示すのは酸化スケール中にCr酸化物からなる保護膜が形成されるためである。ボイラチューブとして良好な耐酸化性、とりわけ鋼管内面で求められる耐水蒸気酸化特性においては、保護膜の形成を促進させることが肝要である。このため、Cr原子の高速拡散パスとなる結晶粒界や転位の密度を増加させ、金属/酸化スケール界面へのCrの供給を促進させることが有効である²⁾。このような耐水蒸気酸化性の観点から、オーステナイト単相組織の結晶粒径制御は重要であり、ボイラチューブ材料では一

表1 開発鋼の成分一例
Table 1 Chemical composition of developed steel

Fe	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Nb	Ti	Ce
Bal.	0.12	0.3	1.6	3.0	10.5	18.5	0.2	0.2	0.02

*Unit wt%

*¹ 技術開発本部 材料研究所

般にASTM結晶粒度番号で7～9程度の微細結晶粒が求められる。

ところで、USC用ボイラチューブ材料の多くは高温クリープ強度を析出強化によって改善しているが、強化に寄与する微細析出物を多量に形成させるには、ボイラで実際に使用される前に析出元素を多く固溶させておく必要がある。このためボイラチューブは、1,100℃以上の高温熱処理と急冷処理で仕上げられているが、高温であるために熱処理後の結晶粒径が粗大化してしまう場合がある。

このような析出元素の固溶と結晶粒粗大化の抑制を両立させるため、本開発鋼は結晶粒界の移動に対する析出物のピンニング効果が得られる熱処理プロセスを用いている（図1）。ボイラチューブの加工・熱処理は一般に、1回の冷間加工と2回の熱処理で構成されており、冷間加工は寸法調整の目的で、1回目の熱処理は冷間加工に向けた軟化処理、2回目の熱処理は前述の析出元素の固溶を目的とした熱処理である。この2回目の熱処理ではさらに、冷間加工によって導入された加工歪（ひずみ）を駆動力にして再結晶と結晶粒成長が生じる。

一般に、析出元素の固溶限は高温ほど増加する性質があるため、1回目の軟化熱処理を2回目の固溶熱処理よりも高温で実施することにより、使用中の析出強化に十分寄与する量の析出元素を固溶させながら、その温度差に起因した固溶量の差分を固溶熱処理中に析出させることができる。このような析出直後の微細析出物は粒界の移動に対してピンニング作用を示し、固溶熱処理中の結晶粒径の成長を抑制することができる³⁾。本開発鋼ではTi、Nb炭化物の析出を粒界のピンニングに利用しており、試作板材の固溶熱処理後の金属組織（図2）に微細な結晶粒が形成されていることがわかる。

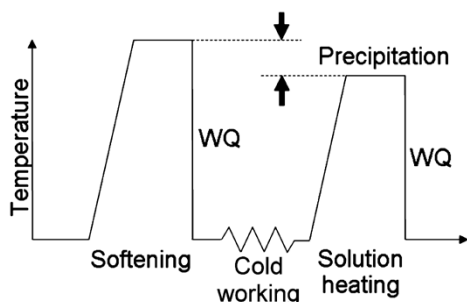


図1 微細組織を得るための熱処理プロセスの模式図
Fig. 1 Schematic figure of heating and cold working procedure for fine grained microstructure

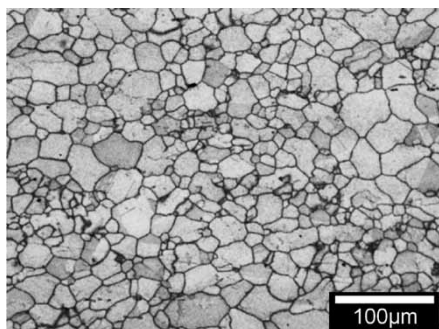


図2 開発鋼の結晶粒組織
Fig. 2 Microstructure of developed steel

2. 試作板材を用いた開発鋼の諸特性評価

2.1 耐水蒸気酸化特性と酸化スケールの耐剥離性

ボイラチューブには高温高圧の水蒸気が流れるため、水蒸気と接触する鋼管内面は酸化スケールの成長が進みやすく、伝熱障害や減肉による強度低下にもつながる。このため、ボイラチューブには優れた耐水蒸気酸化性が求められる。しかしながら、酸化スケールの形成を完全に抑制することは困難であるうえに、形成された酸化スケールはボイラの停止・再起動による繰り返し熱応力の負荷を受けて剥離しやすくなる。このような剥離したスケールは、曲がり部への堆積による鋼管温度の上昇やタービンへの飛散による機器の損傷をもたらす可能性が指摘されている⁴⁾。

そこで、酸化スケールの成長を抑制させるだけでなく、形成された酸化スケールを剥離させないことも重要であると考え、本開発鋼に対しては従来から行われている耐水蒸気酸化特性に加えて耐繰り返し酸化特性の評価も行った。いずれの評価においても、開発材に加えて火力発電用規格材である火SUS304J1HTBと同成分の試作板材、及び汎用ボイラ材であるSUS347HTB鋼も同時に評価して特性を比較した。

図3は耐水蒸気酸化試験の結果を示したものである。加湿大気雰囲気において700℃で1,000時間保持し、試験前後の試験片重量および、回収した剥離酸化スケールの重量から酸化増量を求めた。酸化増量とは、試験後の試験片重量から試験前の試験片重量を差し引き、剥離したスケール重量を加算して算出される。

開発した試作板材の耐水蒸気酸化性はSUS347HTB材よりも大幅に改善されていると共に、火SUS304J1HTBと同等の特性を示していることから、開発鋼がボイラチューブとして十分な耐水蒸気酸化特性を有しているといえる。一方で、酸化増量がゼロではない（図3）、すなわち酸化スケールの形成は完全には抑制されておらず、既に実用化されている従来材も含めて一定量の酸化スケールは形成されていることがわかる。

このような抑制しきれない酸化スケールに対して、本開発鋼ではCeの添加によってスケールの剥離を抑制させており、スケールの耐剥離性に及ぼすCeの影響を繰

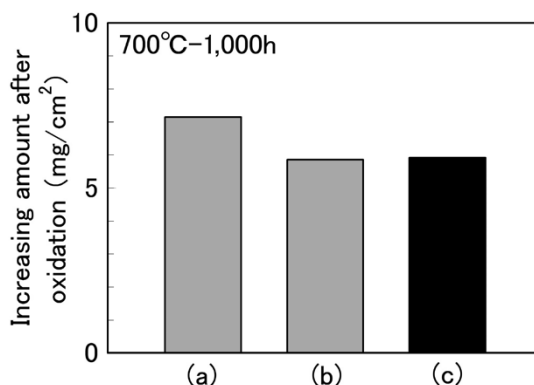


図3 開発鋼の耐水蒸気酸化特性
(a) SUS347HTB, (b) 火SUS304HTB試作材, (c) 開発鋼
Fig. 3 Steam oxidation resistance of developed steel
(a) SUS347HTB, (b) KA-SUS304HTB, (c) Developed steel

り返し酸化試験で評価した。繰り返し酸化試験は、加熱・冷却による熱応力負荷を繰り返して酸化スケールの剥離を誘発させ、酸化スケールの生成・剥離による重量減少量を評価するものである。

試験は、900℃の加湿雰囲気にて35分間保持し、室温雰囲気に25分保持することを1サイクルとして450サイクル繰り返した。試験片の寸法は35×25×2 mmとし、50サイクルごとに測定した試験片重量と初期重量との差を重量変化量として算出している。

図4は、開発鋼の成分にてCe固溶量を変化させた試作板材の繰り返し酸化試験結果である。Ce固溶量とは、鋼材の分析値から電解抽出によって採取した残渣(さ)の分析値を差し引いた固溶状態のCe濃度を指している。いずれの試験材も、重量変化が少ないスケール成長期を経て、スケール剥離を意味する明確な重量減少へと移る傾向を示している。Ceを含む開発鋼をCe濃度別に比較すると、Ce固溶量の増加によってスケール剥離がより遅延しており、重量が減少し始めた以降も緩やかな減少傾向となっている。また、従来規格成分の試作材よりも総じて重量減少が緩やかであり、開発鋼の耐スケール剥離性が優れていることを示している。

以上のように、本開発鋼は従来のボイラチューブと同等の耐水蒸気酸化性を有していながら、そのわずかに形成される酸化スケールの耐剥離性を高めた材料といえる。

2.2 高温クリープ強度

図5は開発した試作板材の高温クリープ破断試験結果であり、USCボイラの蒸気温度に相当する600℃、鋼

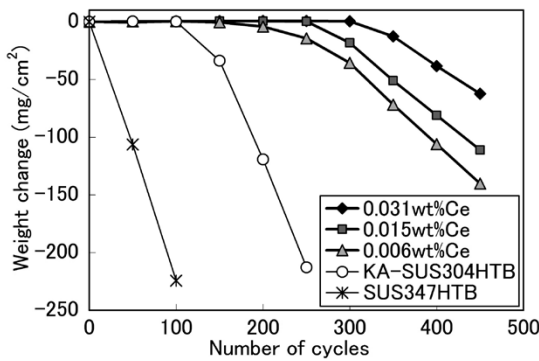


図4 開発鋼の耐繰り返し酸化特性

Fig. 4 Cyclic oxidation resistance of developed and conventional steels for boiler tube

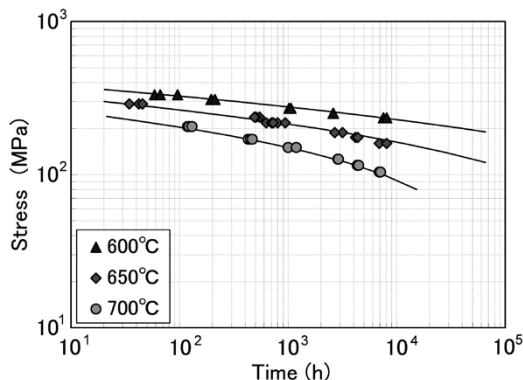


図5 開発鋼の高温クリープ強度

Fig. 5 High temperature creep strength of developed steel

管温度に相当する650℃に加え、加速条件となる700℃の破断強度を示している。いずれの温度域においても、ある試験時間を境に破断曲線が折れ曲がるような急激な強度低下は見られず、1万時間付近まで良好な強度を示している。

高温クリープ強度は実測された破断時間と温度条件をラーソンミラーパラメータ(以下、LMPという)で関数化し、荷重条件とLMPを応力関数として表すことによって更に長時間側の強度を推定できる⁵⁾。本開発鋼で得られた各試験温度における破断時間を図6のようにLMPでプロットし直し、試験応力とLMPの関係を表す3次の応力関数をフィッティングによって求めた。それによると、650℃-10万時間の推定破断強度は110MPaとなり、開発した試作板材はUSCボイラ用のボイラチューブ材料として十分な高温クリープ強度を有していた。

本開発鋼の成分は、炭化物の形成を目的としてC、Ti、Nbが添加されており、優れた高温強度は析出強化の寄与が大きい。クリープ破断試験片からレプリカ法によって採取した微細析出物を透過電子顕微鏡で観察すると、 $M_{23}C_6$ 炭化物に加えて数10nm程度の微細なTi、Nb炭化物の形成が確認された(図7)。このような(Ti、Nb)CはNaCl型の結晶構造を有し、オーステナイト相中に整合析出することで転位の移動を妨げ、強度に寄与することが知られている。このほか、CuもCu-rich相の形成によって析出強化として作用し、良好な高温クリープ強度に寄与していると考えられる。

2.3 長期時効後の靱性

開発した試作板材の長期時効後の靱(じん)性を図8

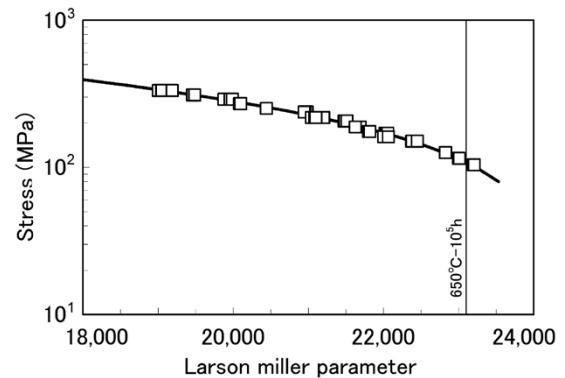


図6 クリープ破断試験結果のLarson Millerプロット

Fig. 6 Larson Miller Plot of creep rupture data

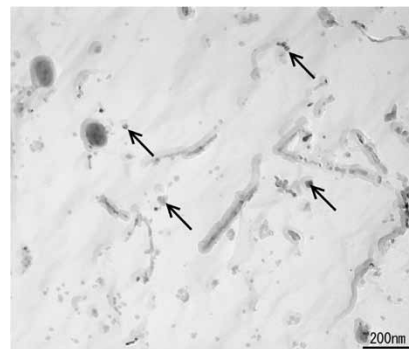


図7 クリープ中に形成された微細析出物のTEM像

Fig. 7 TEM micrograph of fine precipitates in creep ruptured specimen

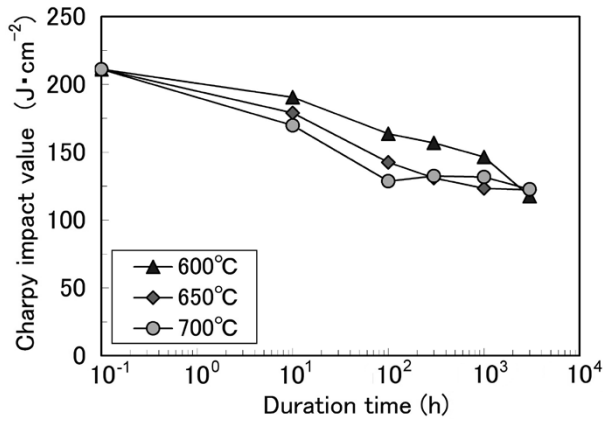


図8 開発鋼の長期時効後の靱性

Fig. 8 Charpy impact value of developed steel after long term aging

に示した。靱性は、作製した板材を各温度で時効熱処理した後、Vノッチ試験片を作製して試験温度0℃のシャルピー衝撃試験によって評価を行った。開発鋼はいずれの時効熱処理温度においても長期間の時効後で100J前後のシャルピー衝撃吸収エネルギーを示しており、ボイラチューブ材として十分な靱性を有していると考えられる。

2.4 耐石炭灰腐食特性

石炭火力発電用ボイラチューブの外表面は石炭の燃焼熱に晒されるだけでなく、石炭の燃焼灰に覆われる。燃焼灰には硫黄やナトリウム、カリウムなどが含まれ、融点の低い鉄アルカリ硫酸塩を形成すると溶融塩腐食によって鋼管の減肉が生じてしまう⁶⁾。酸化による腐食では鋼材表面に形成される緻密な酸化物が保護膜として作用し、酸化の進行が遅延されることが知られている。しかしながら、厳しい溶融塩腐食環境では酸化スケールさえも保護膜としての機能を果たさないだけでなく、腐食の進行が早く進む場合もある。

開発した試作板材の耐石炭灰腐食特性の評価では、比較用として火力発電用規格材である火SUS304J1HTBと同成分の試作板材と、SUS347HTBも評価した。腐食試験は厚さ2mmの試験片をJIS Z2293に従って合成灰中に埋没させ、SO₂を含む腐食性ガスをフローさせながら700℃で100時間保持して行った。合成灰の組成はNa₂SO₄:K₂SO₄:Fe₂O₃がmol比で1.5:1.5:1.0とした。

図9は腐食試験後に合成灰から取り出された試験片を脱スケール処理し、初期重量との差を腐食による重量減少量として示している。開発鋼は、腐食に影響する結晶粒界や析出物が少ないSUS347HTBより劣るものの、既存ボイラ材と同等の腐食減量を示しており、火力発電用ボイラ材として十分な腐食性を備えていると考えられる。

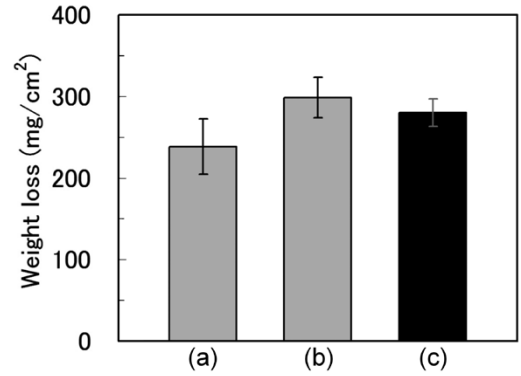


図9 開発鋼の耐石炭灰腐食特性

(a) SUS347HTB, (b) 火SUS304HTB試作材, (c) 開発鋼

Fig. 9 Coal ash corrosion resistance of developed steel
(a) SUS347HTB, (b) KA-SUS304HTB, (c) Developed steel

2.5 溶接性

ボイラチューブ材料は溶接によって接合され、過熱器管や再熱器管が作製される。本開発で試作した板材に対しERNiCr-3およびERNiCrMo-3の溶接材料でTIG溶接による接合試験を行ったところ、溶接欠陥・高温割れのない良好な継手を作製できることを確認した。

むすび=USC石炭火力発電用ボイラチューブ向けに耐熱オーステナイト系ステンレス鋼を開発し、試作した板材を用いて各種特性評価を行った。開発鋼は優れた耐水蒸気酸化性や高温クリープ強度、時効後靱性、耐石炭灰腐食性を有していた。また、Ceの添加によって耐スケール剥離性も向上しており、本開発鋼をボイラチューブ用の鋼管材料として使用すれば、ボイラの操業において酸化スケールの飛散・堆積に関わる諸問題の軽減が期待される。

なお、本開発鋼は「火力発電設備に関わる技術基準」に記載されている火SUS321J2HTBの規格成分に該当するため、火力発電用ボイラチューブに使用することができる。

参考文献

- 1) 今村栄一ほか. 電力中央研究所報告. 研究報告: Y09027. 2010.
- 2) Y. Shida et al. Proceedings JIMIS-3: High Temperature Corrosion Transactions of the Japan Institute of Metals, Supplement. 1983, p.631-638.
- 3) 行後照夫ほか. 鉄と鋼. 1984, 第15号, p.1962.
- 4) 森田 聡ほか. Zairyo-to-Kankyo. Vol.51, p.392.
- 5) 丸山公一ほか. 高温強度の材料科学 第1版. 内田老鶴圃. 1997, p.251-270.
- 6) S. Kihara et al. Proceedings JIMIS-3: High Temperature Corrosion Transactions of the Japan Institute of Metals, Supplement. 1983, p.655-660.