

超々臨界圧石炭火力発電を実現させた
ステンレスボイラーチューブの開発

Development of Advanced Stainless Steel Boiler Tubes
for a Ultra-Supercritical (USC) Coal-Fired Power Plant

住友金属工業株式会社

1. 研究開発の背景と目標

(1) 高効率石炭火力発電の必要性

わが国においては1980年代順調な経済成長の下、工場やオフィスでの電力需要の増加に加え、家電製品の普及や多機能化による家庭用電力の増加とあいまって電力需要が増大していった。

こういった電力需要背景の下、日本の発電電力量は年々増加していったが、エネルギー資源に乏しいため、1973年、1979年の二度の石油危機の経験を踏まえ、それまでの石油火力、水力依存型から、原子力、天然ガス、石炭、水力それぞれの発電方式の特性を活かした電源構成への移行が推進されていった。その中の石炭火力は建設にかかる費用が安く、電力需要の変動への対応も優れるなどの特徴を持ち、またその燃料となる石炭は世界中に広く分布し埋蔵量が豊富で、供給の安定性を有していることから、石油に替わる火力発電電源として天然ガスと同様主要な発電燃料となっていった。

一方、図1に示すように、世界ではBRICs等の成長で今後も電力需要の大幅な伸びが予想されるなか、石炭火力発電への依存は大きい。そのため、省資源・省エネルギーに加え、近年問題となっている地球温暖化防止を目的としたCO₂排出量削減の観点からも、石炭火力発電プラントの高効率化が必要になっている。

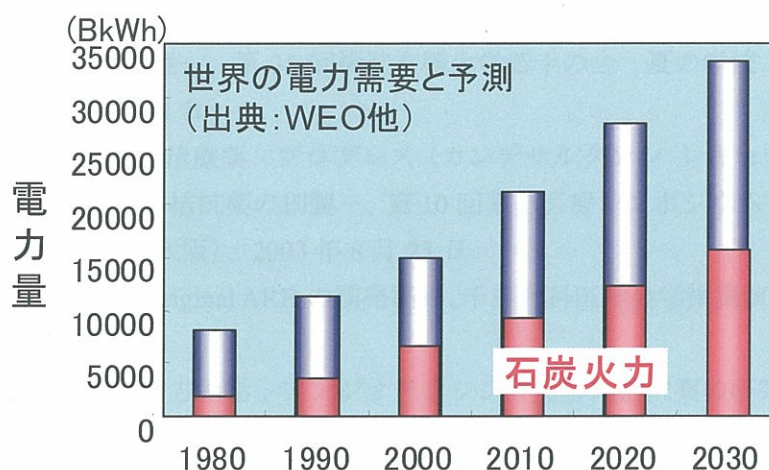


図1 世界の電力需要と予測

(2) ボイラー蒸気条件の高温・高圧化

石炭火力発電プラントの高効率化のためには、ボイラーで発生させる蒸気を高温・高圧化する必要がある。図2に日本におけるボイラー蒸気条件の変遷を示す。省資源・省エネルギーの観点から、これまでにボイラー蒸気条件の高温・高圧化が図られてきたが、1960年代後半に登場した超臨界圧発電プラントの出現以降は、材料性能の限界から約30年間高温・高圧化が進まなかった。開発したステンレスボイラーチューブは、蒸気温度を約600℃まで高めた超々臨界圧発電を可能にした材料であり、これにより発電効率は約2%向上し、CO₂排出量を約5%削減することが可能となった。

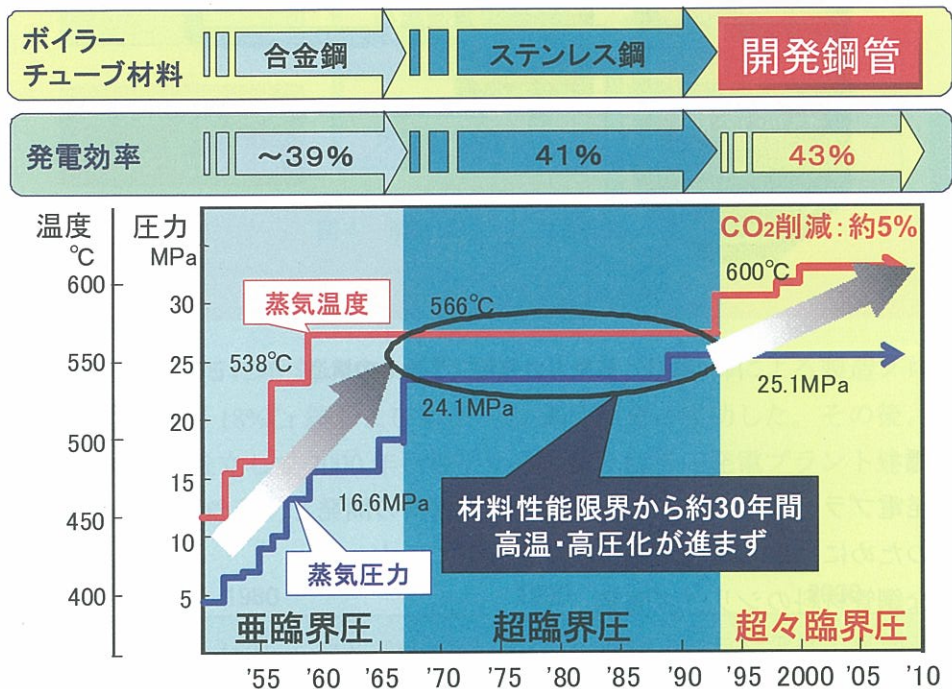


図2 日本における石炭火力発電の蒸気条件とボイラーチューブ材料の変遷

(注)水は圧力上昇とともに沸点上昇し、最後に温度を上げて沸騰しない臨界点に達する。臨界点以上の(高温)高圧を超臨界圧と言い、その条件下のボイラーを超臨界圧ボイラーと言う。また、超々臨界圧とは超臨界圧の上の意味で、科学的な定義はなく、火力発電ボイラーにて使用される用語である。

(3) ボイラーの構造とボイラーチューブの要求性能

図3に石炭火力発電プラントの構造を示す。石炭火力発電では、蒸発管で高圧の水を蒸気に変え、さらに過熱器で温度を高め、主蒸気管を經由して高温・高圧の蒸気でタービンを回し発電を行う。一般的には、一度タービンを回し温度・圧力の低下した蒸気を再度ボイラーに戻し、再熱器で温度を高めてタービンを回す、1段再熱と呼ばれるシステムが採用されている。

ステンレスボイラーチューブは炉内で熱交換を行う外径35~65、肉厚3~12[mm]程度の鋼管で、ボイラーで最も高温となる過熱器および再熱器で使用される。そのため、高温強度と耐食性(内面:耐水蒸気酸化性、外面:耐高温腐食性)に優れた材料で、ボイラーの寿命である30~40年に亘り性能が著しく劣化しないことが求められる。ここでいう高温強度とは、引張強さや耐力だけでなく、高温で時間に依存した塑性変形を生じ破壊に至るクリープ現象に対する抵抗を含む。

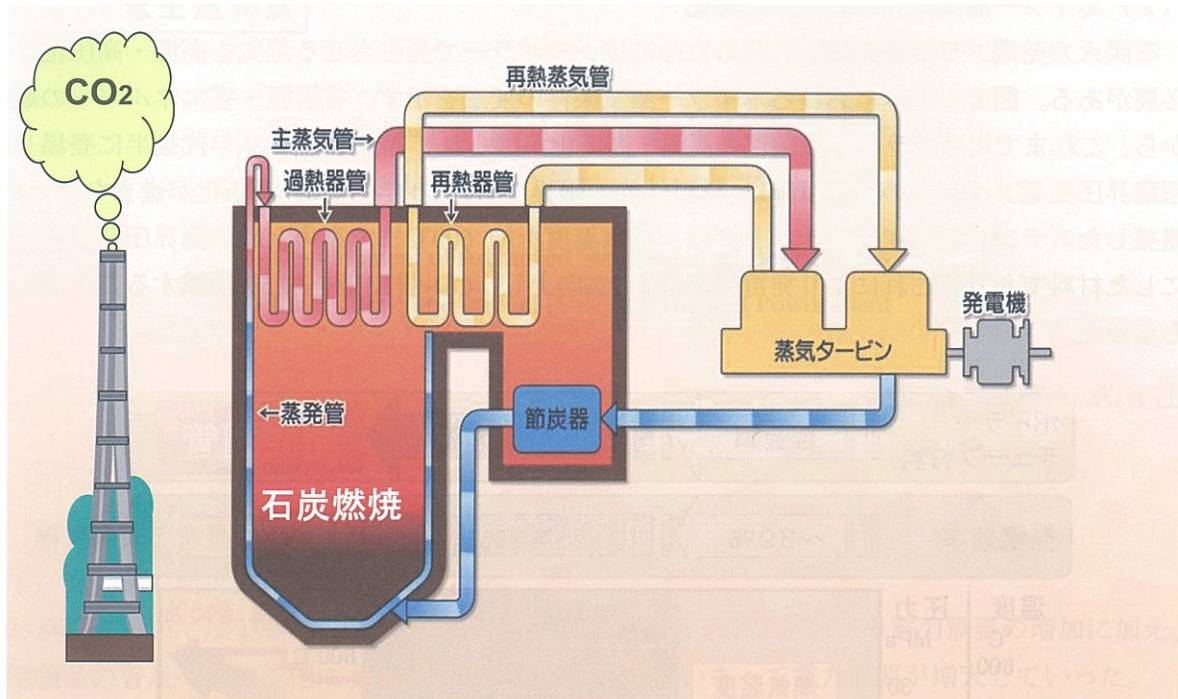


図3 石炭火力発電プラントの構造

(4) 開発目標

超々臨界圧発電プラントを実現させるための鋼管材料の開発と、その量産技術の確立を最終目標とした。そのために実施した技術開発項目を以下に示す。

1) 革新的な鋼管材料のシリーズ開発

従来の超臨界圧発電プラントで使用されてきた18%クロム (Cr) 含有鋼において、ニオブ (Nb) 炭化物析出制御による高強度と高耐食性の同時実現技術と、銅活用による大幅な高強度化技術で世界最高強度の新18%Cr鋼 (商品名 SUPER304H) を開発した。

さらに硫黄分が多く腐食性が高い石炭も発電に利用できるようにするため、耐高温腐食性に優れる25%Cr含有鋼において、窒素 (N) と Nb の活用による大幅な高強度化技術で世界初の25%Cr含有のボイラーチューブである新25%Cr鋼 (商品名 HR3C) も開発し、革新的鋼管材料のシリーズ開発に成功した。

また、これら開発鋼を長時間実証試験に基づき世界の規格に登録し、世界標準化を行った。

2) 量産技術の開発

開発鋼管の高性能化は、製造面において過去にない世界初の高温熱処理と、高加工度冷間引き抜き加工によって実現できるもので、これらの量産技術確立のため、熱処理炉の高性能化に加え、高能率高精度の熱処理技術、高品質高加工度冷間引き抜き加工技術を開発した。

上記内容を、図4にまとめる。

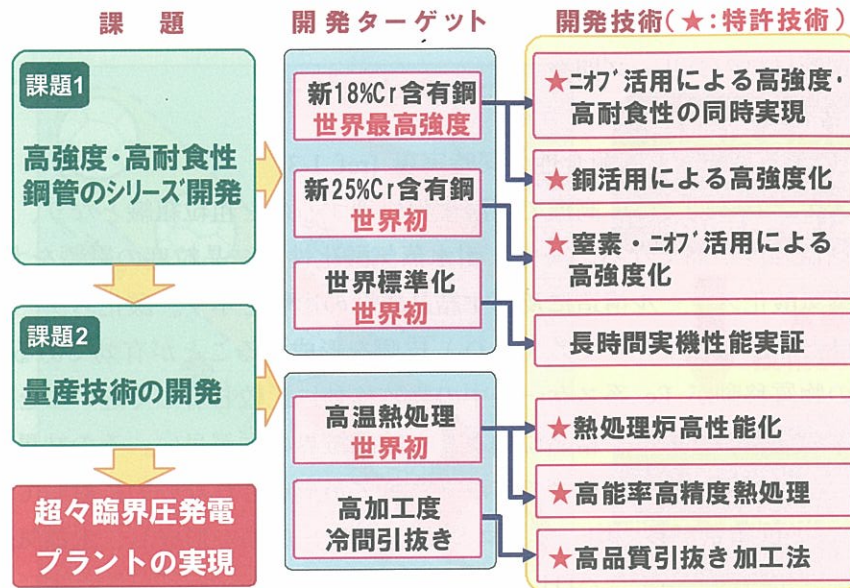


図4 開発課題、目標と開発技術

2. 研究開発の経過

本研究開発の経過を図5に示す。1970年代後半より、析出物制御による製造プロセス開発に着手し、1980年代後半に新18%Cr鋼および新25%Cr鋼の開発に成功した。その後、国内外での規格化、さらに量産技術を確立して2000年代後半からの超々臨界圧発電プラント建設ラッシュを支える大量生産へとつなげた。

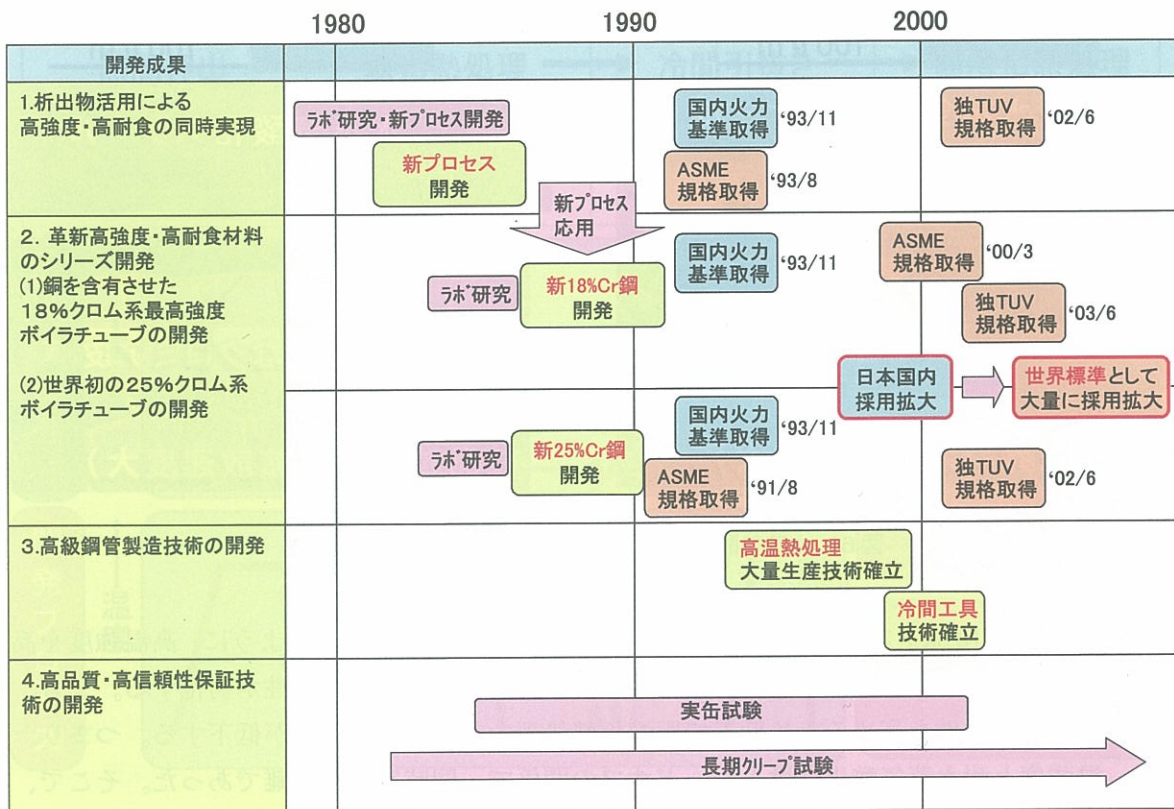


図5 研究開発の経過

3. 研究開発の内容と特徴

(1) 革新的な鋼管材料のシリーズ開発

1) 新 18%Cr 含有鋼の開発

① Nb 活用による高強度と高耐食性の同時実現 [ref. 1-3]

一般にステンレス鋼では、高温で固溶化熱処理するほど粗粒組織となり、炭化物の固溶も十分に高温強度が高くなる。一方、耐水蒸気酸化性は結晶粒度の影響を大きく受ける。図6に水蒸気酸化スケール構造に及ぼす結晶粒度の影響を示す。酸化スケールの成長抑制には、材料表面に均一なクロミア (Cr_2O_3) 皮膜を形成することが有効である。これは、クロミア中の物質移動が Fe 系スケール中の物質移動に比較し著しく遅いことに起因する。一方、鋼中の元素の拡散は、結晶粒内よりも結晶粒界の方が早い。その結果、図6に示されるように、粗粒鋼では粒界近傍でしかクロミアが形成されないのに対して、細粒鋼では Cr の表面への供給量が多く均一なクロミア (Cr_2O_3) 皮膜が形成し、水蒸気酸化スケールの成長を抑制することができる[1]。

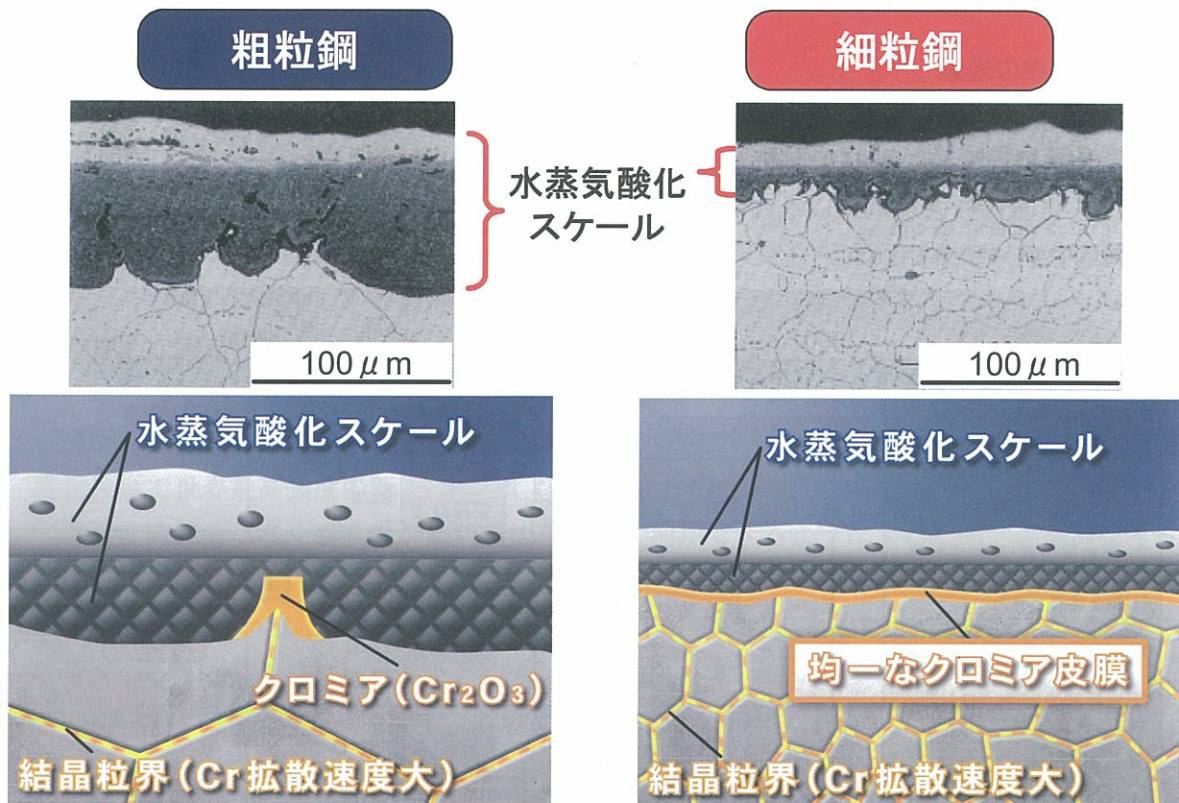


図6 水蒸気酸化スケール構造に及ぼす結晶粒度の影響

図7に 18%Cr 含有鋼における開発コンセプトを示す。上述したように、高温強度を高めるため高温で固溶化熱処理を行うと粗粒組織となり耐水蒸気酸化性が劣化する。一方、耐水蒸気酸化性を高めるため低温で固溶化熱処理を行うと高温強度が低下する。つまり、高温強度と耐水蒸気酸化性はトレードオフの関係で、同時実現が困難であった。そこで、析出物を活用した加工熱処理技術によって、高温で固溶化熱処理を行っても細粒組織を確保する新しいプロセスの開発に取り組んだ。

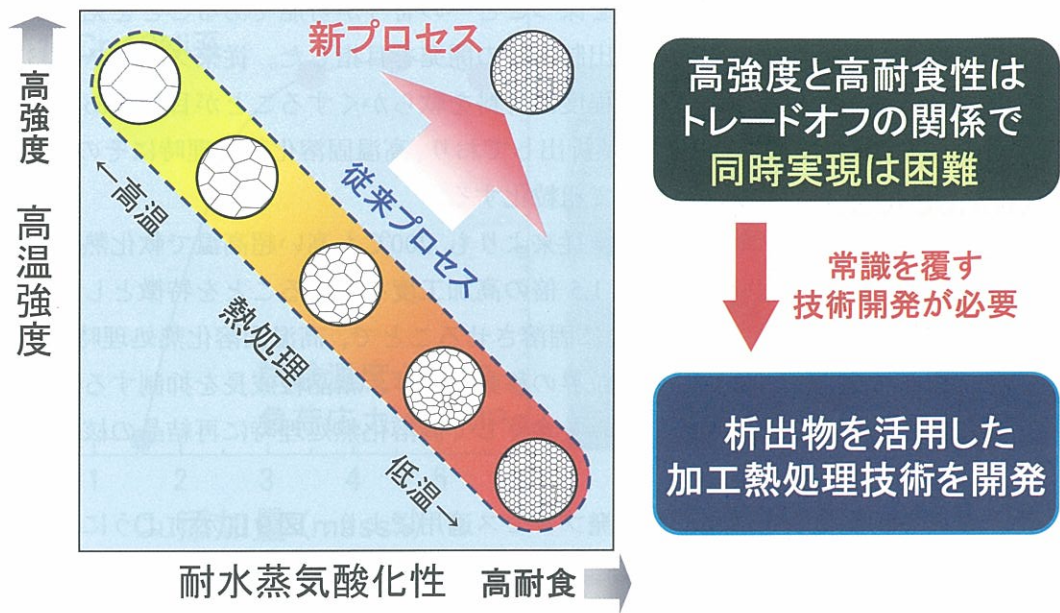


図7 水蒸気酸化スケール構造に及ぼす結晶粒度の影響

開発したプロセスを、従来プロセスと比較して図8に示す。ステンレスボイラーチューブの製造工程は、熱間押出でビレットをパイプ形状に成形し、連続熱処理炉で軟化熱処理を行い、冷間引抜き加工で所定の寸法に仕上げ、高温強度を高めるため高温で固溶加熱処理を実施する。

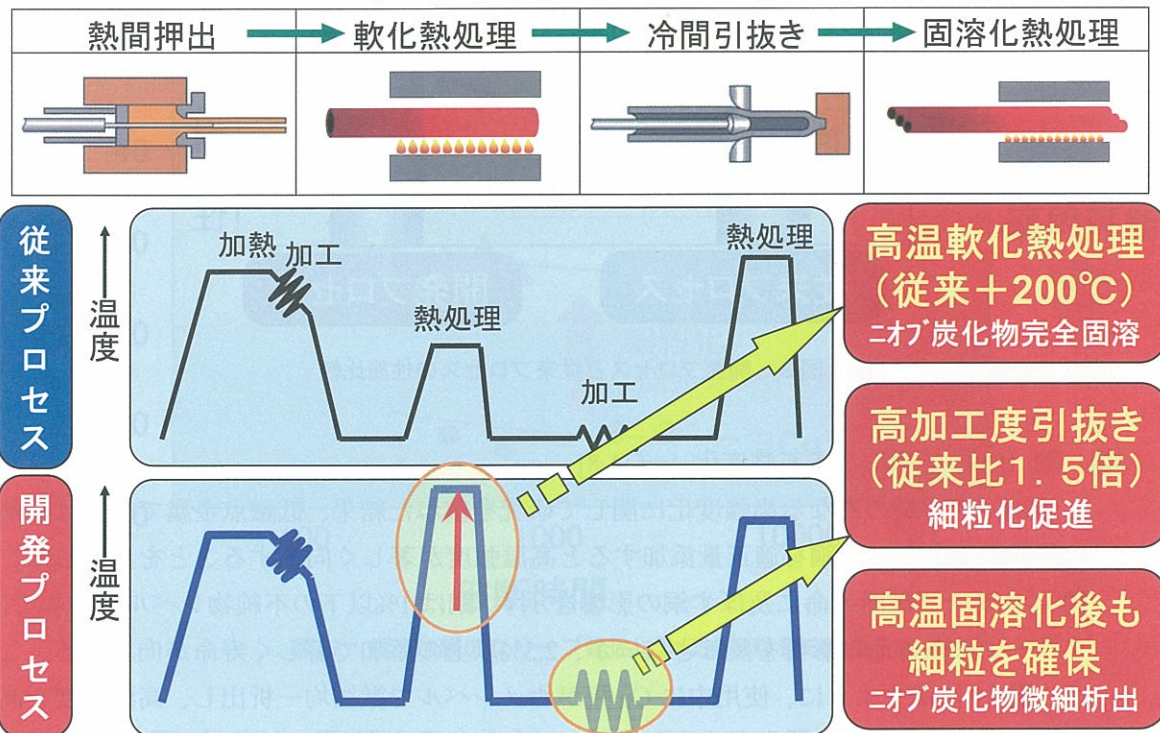


図8 開発プロセスと従来プロセスの比較

析出物を活用した加工熱処理技術は、研究を重ねた結果、Nb 炭化物が他の炭化物に比較して、高温まで安定で細粒組織を保つことへの寄与が可能であることを見出し、活用する析出物としてニオブ炭化物の析出制御法の開発を目指した。従来プロセスにおいては、軟化熱処理は冷間引抜きが可能な程度に材料を軟らかくすることが目的であり、低温で熱処理を行うため Nb 炭化物が多量に析出しており、高温固溶化熱処理時にその Nb 炭化物が固溶し、結晶粒界が容易に移動して粗粒化する。

一方、開発したプロセスでは、従来よりも 200℃も高い超高温で軟化熱処理を実施し、冷間引抜き加工において従来の 1.5 倍の高加工度を与えることを特徴としている。超高温軟化熱処理は、Nb 炭化物を完全に固溶させることで、高温固溶化熱処理時に逆に Nb 炭化物を微細析出させ、これが結晶粒界の移動を妨げ、結晶粒成長を抑制する。また、高加工度冷間引抜き加工は、加工ひずみを多くして固溶化熱処理時に再結晶の核を増加させることで細粒化を促進する。

この Nb 炭化物を活用した開発プロセス適用により、図 9 に示すように、従来はトレードオフの関係であった高温強度と耐水蒸気酸化性の向上を同時に実現し、優れた高温強度を確保したまま、細粒化による耐水蒸気酸化性の大幅な向上（従来比：3 倍）を実現した。

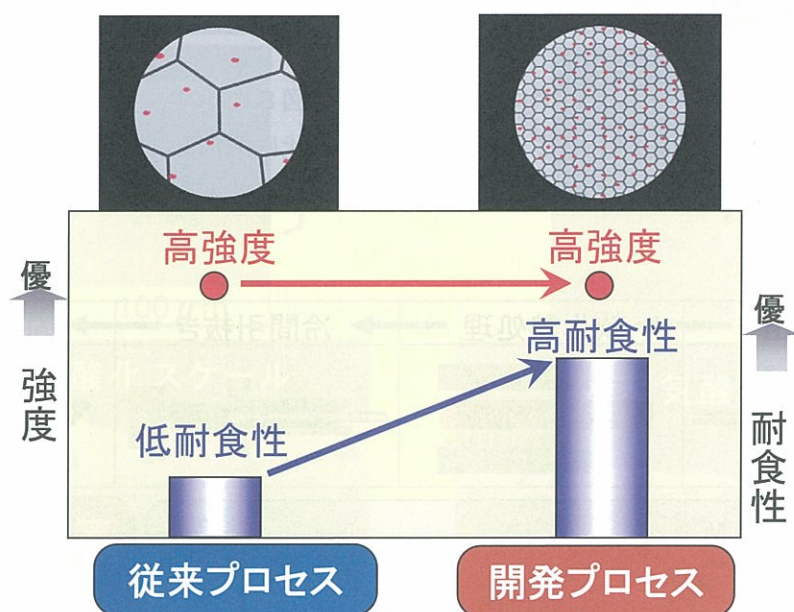


図 9 開発プロセスと従来プロセスの性能比較

② 銅 (Cu) 活用による高強度化 [ref. 4-8]

18%Cr 含有鋼の更なる高強度化に関して研究を重ねた結果、低融点金属で従来は耐熱鋼に使用されなかった銅を適正量添加すると高温強度が著しく向上することを見出した。図 10 にクリープ破断寿命に及ぼす銅の影響を示す。銅は 1%以下の不純物レベルの添加では、クリープ破断寿命に影響を及ぼさないが、2.5%以上の添加で著しく寿命が向上する。これは、図 11 に示すように、使用中に Cu 相がナノレベルで微細均一析出し、高温強度を高めるためであることを見出した。また、この Cu 相は長時間使用しても成長粗大化が緩やかで、ボイラーチューブのように長期間使用される部材でもその効果が持続することを、実際のボイラーに管を挿入する実証試験で実証した。

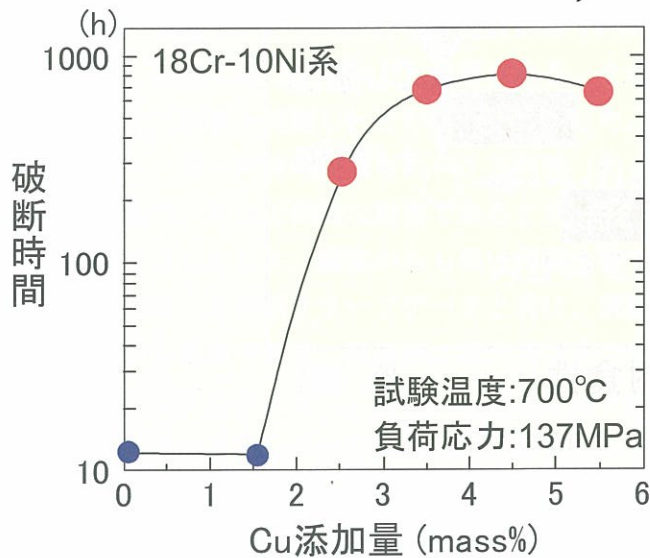


図 10 クリープ破断寿命に及ぼす Cu の効果

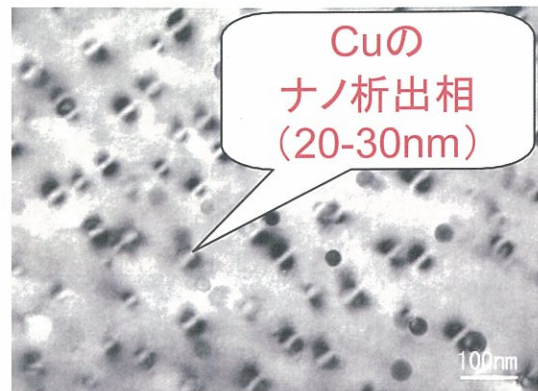


図 11 長時間使用後の 3%Cu 添加鋼の透過電子顕微鏡組織 (5 万時間使用材)

一方、不純物である銅の多量添加は延性の低下を伴う。この問題に対して、1)で示した開発プロセスの適用による組織の細粒化で解消を図った。図 12 に示すように、3mass%の Cu を添加した場合、破断延性が 10%以下まで低下し実用鋼として使用するには問題があるが、Nb を添加し開発プロセスの適用で細粒組織とすることで、高温長時間のクリープ条件でも 20%以上の良好なクリープ破断延性が得られる材料の開発に成功した。

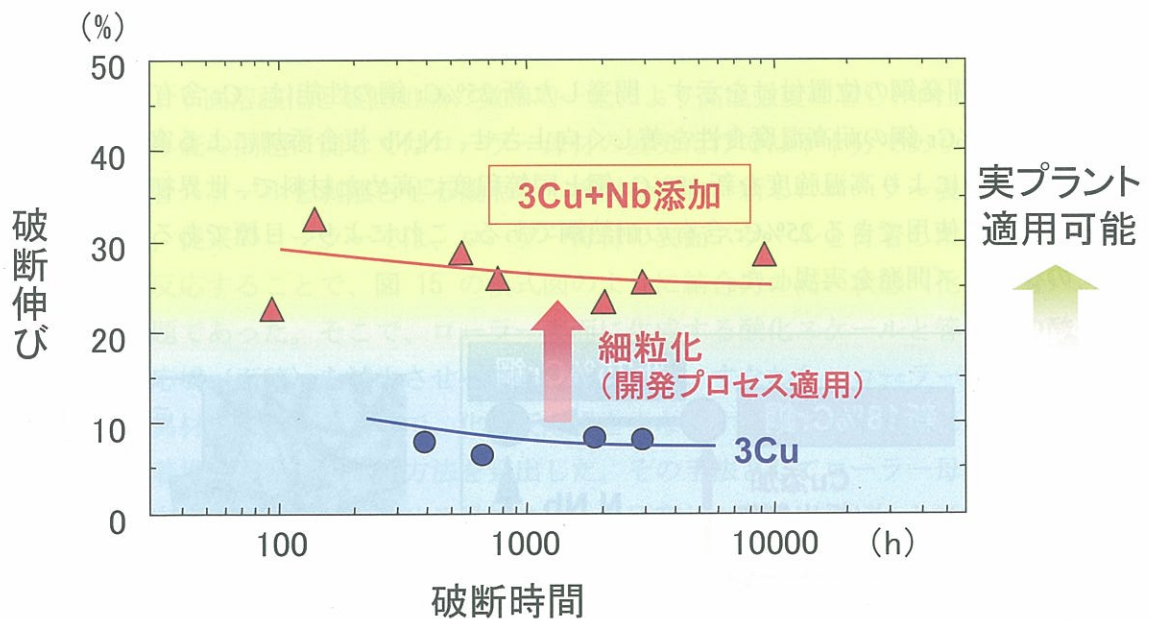


図 12 銅添加鋼のクリープ延性に及ぼす細粒化の効果

開発鋼の性能は、図 13 に示すように、開発プロセスの適用で耐食性を従来鋼の 3 倍に高め、Cu の活用により高温強度を従来鋼の 1.5 倍に高めた世界最高強度の高温強度を有する。この開発により (社) 日本金属学会技術開発賞を 2007 年度に受賞した。

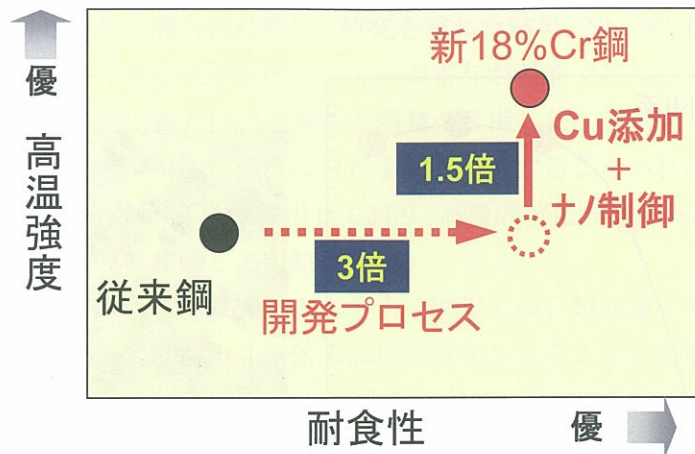


図 13 新 18%Cr 含有鋼の位置付け

2) 新 25%Cr 含有鋼の開発 [ref. 9-11]

過熱器管や再熱器管の外表面は、硫黄分などの腐食性物質を含む石炭燃焼ガスの雰囲気となるため、ボイラーチューブには耐高温腐食性が要求される。新 18%Cr 含有鋼は鋼管内面の耐水蒸気酸化性と高温強度に優れ、超々臨界圧発電プラントの設計が可能となるが、燃料となる石炭の硫黄含有量が高い場合には外面の腐食が問題となるため、高温耐食性に優れる 25%Cr 含有鋼の開発も実施した。

従来の 25%Cr 含有鋼は Fe と Cr の金属間化合物である σ (シグマ) 相が使用中に析出し易く、使用に伴い材料が脆化し高温強度が著しく劣化するため、ボイラーチューブとして使用できる材料が存在しなかった。そこで、 σ 相析出を抑制するために N に着目し、N 添加による σ 相の析出抑制および固溶強化に伴う大幅な高温強度の向上を図った。さらに、研究を重ねた結果、N と Nb の複合添加により大幅な高温強度の向上が可能であることも見出した。

図 14 に開発鋼の位置付けを示す。開発した新 25%Cr 鋼の性能は、Cr 含有量を 25%とすることで 18%Cr 鋼の耐高温腐食性を著しく向上させ、N,Nb 複合添加による窒化物 (NbCrN) の析出強化により高温強度を新 18%Cr 鋼と同等程度に高めた材料で、世界初のボイラーチューブとして使用できる 25%Cr 含有の耐熱鋼である。これにより、目標であるボイラーチューブのシリーズ開発を実現した。

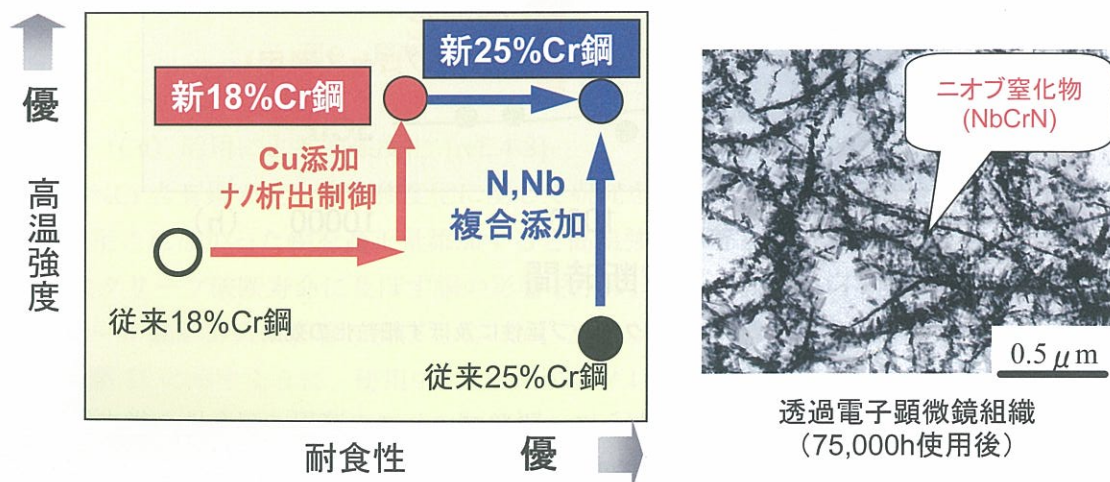


図 14 新 25%Cr 含有鋼の位置付けと強化析出相

3) 世界標準化 [ref. 12, 13]

火力発電プラントにおける強度設計は 10 万時間（約 11.4 年）のクリープ強度に基づいており、実際には 20 年以上も使用される。そのため、当社では開発材料の信頼性向上のためクリープ試験を実施し、その性能を確認した。試験データは最長約 8 万 8 千時間（約 10 年）であり、延べ試験時間は合計 565 万時間（約 645 年）にも達する。こうした長時間のクリープ試験データは圧倒的な規模であると共に、豊富なデータ群は材料への高い信頼性獲得に大きく寄与しており、顧客からも高い評価を得ている。

さらに、長時間クリープデータと共に、実際のプラントで長期間使用し性能を検証する実証試験も重要である。開発鋼は国内実プラントで 10 年間（延べ運転時間 79,208h）の実証試験を実施するとともに、海外でも実プラントにて 13 年間（延べ運転時間 75,075h）にも及ぶ実証試験を実施し、長期健全性を実証した。

開発鋼は、こうした長期間に亘る実験室および実プラントでの実証試験に基づき、世界での規格を取得するとともに、海外でも高い評価を受け、超々臨界圧発電プラント過熱器管および再熱器管の世界標準材料となった。

(2) 量産技術の開発

1) 高温熱処理技術の開発

① 熱処理炉高性能化技術の開発

開発鋼の優れた性能を実現するには、従来のステンレス鋼管にはない 1200°C を超える高温熱処理技術が必要である。鋼管の熱処理はローラーハース炉と呼ばれる連続炉で行うが、1200°C を超える高温の場合、送管ローラーの高温強度の問題と、送管ローラーに付着・堆積した鋼管のスケールが鋼管にプリントされて押し込み疵が発生する品質上の問題があった。開発したローラーは高 Cr 化により耐食性の向上を図り、タングステン (W) を多量添加することにより固溶強化と凝固組織の微細均一化により高温強度の著しい向上を図った。

押し込み疵の問題に関してはローラー母材の変更だけでは不十分であり、ローラーに付着した鋼管スケールを剥離させる観点から検討を重ね、新しいローラー表面の肉盛技術を開発した。従来のローラーでは、ローラー母材の表面スケールと付着した鋼管のスケールの一部が反応することで、図 15 の模式図のように結合力の高い状態（化学吸着）となることが問題であった。そこで、ローラー表面に生成する酸化スケールと管からの酸化スケールの反応場（面積）を減少させることに着目した。すなわち、ローラー表面の酸化スケール中に異材を含ませることで、化学反応場を少なくするとともに脱落しやすくさせ、スケールの付着堆積を低減させる方法を見出した。その手法としてローラー母材への肉盛りを選定し、肉盛の母材と含有させる異材について研究した結果、コバルト (Co) 基の合金中に異材として Cr 系炭化物を分散した表面改質層が最適であることを見出した。この Cr 系炭化物は、使用中に酸化することで付着スケールの剥離を促進し、この効果は 1200°C という高温でも有効であることを明らかにした。また、表面改質層は、プラズマ粉体肉盛溶接法を用い創製した。

開発した技術を実製造に適用した結果、図 16 に示すように、1100°C の熱処理でも 3% 以上発生していた鋼管外面の押し込み疵を、1200°C 超の高温熱処理においても飛躍的に減少させることに成功した。

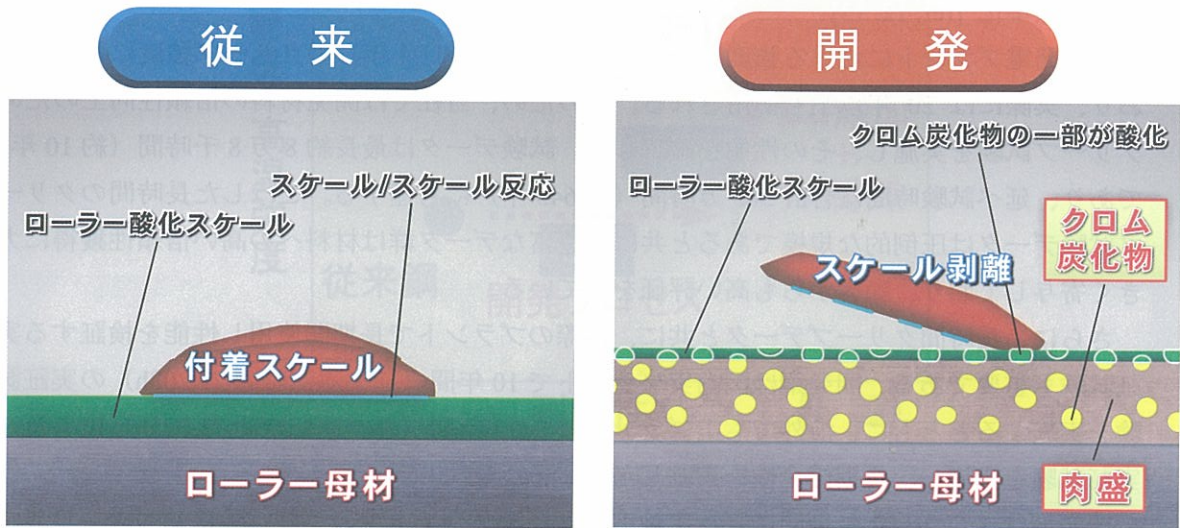


図 15 附着スケール剥離促進技術の模式図

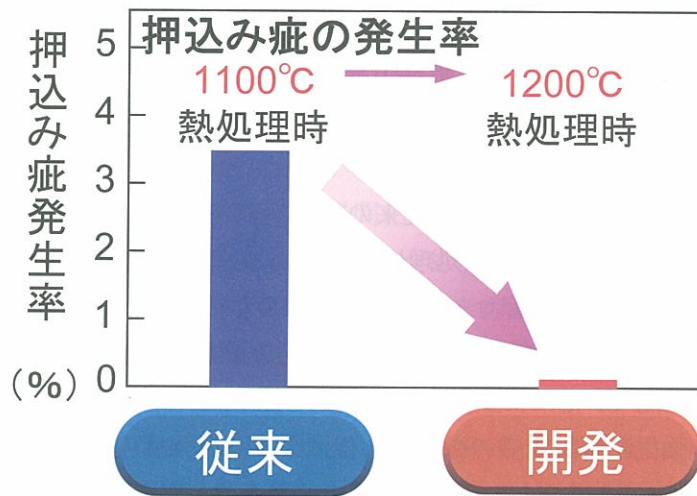


図 16 開発ローラー適用による押し込み疵の防止効果

② 高能率高精度熱処理技術の開発

従来方法では、高温熱処理を行った場合、熱処理能率が低下する問題が生じる。能率低下の原因は、図 16 に示すように、従来の炉温制御は送管方向のみの制御で、鋼管群が障壁となり炉内上下方向の偏熱により管曲がりが大きく、送管速度を高めることが出来なかったためである。そこで、鋼管群の障壁を利用し、炉の上下を分割した高精度の炉温制御法を開発して、均熱化を図り鋼管の曲がりを抑制して高能率化を実現した。

この開発により、これまでオフラインで行っていた熱処理—精整ラインを、オンラインで直結することが可能となり、能率の向上とともに製造リードタイム短縮、エネルギーコスト削減も可能にした。

これら熱処理炉高性能化技術と高能率高精度熱処理技術の開発により、高温熱処理の量産化技術が確立した。

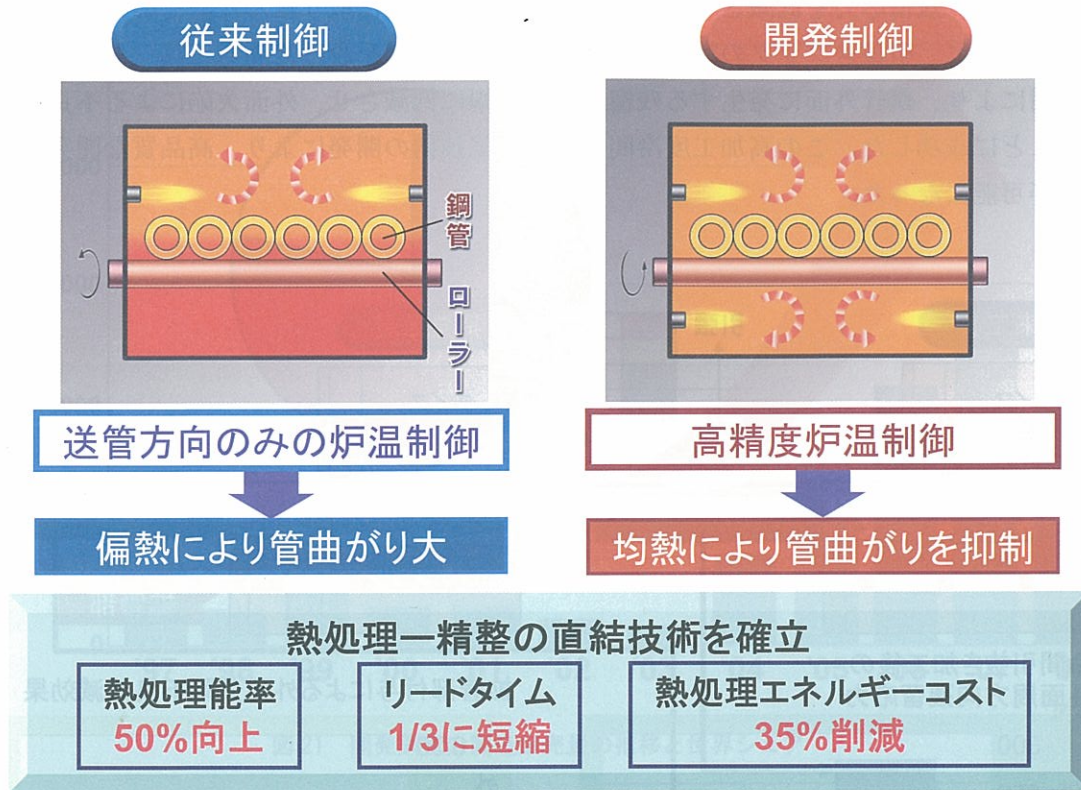


図 17 熱処理炉制御方法の開発と効果

2) 高品質引抜き加工法 [ref. 14]

開発プロセスの実現には、従来のステンレス鋼では行われていない高加工度の冷間引抜き加工技術も不可欠である。冷間引抜きにおける加工度が大きくなると、引抜き加工後の鋼管外面の円周方向の引張残留応力が大きくなる。Nb を含有する開発鋼は、図 18 に示すように、延性の低下域がある。そのため、残留応力が大きいと、図 19 に示すように、固溶化熱処理の昇温過程で外面欠陥を生じる場合がある。

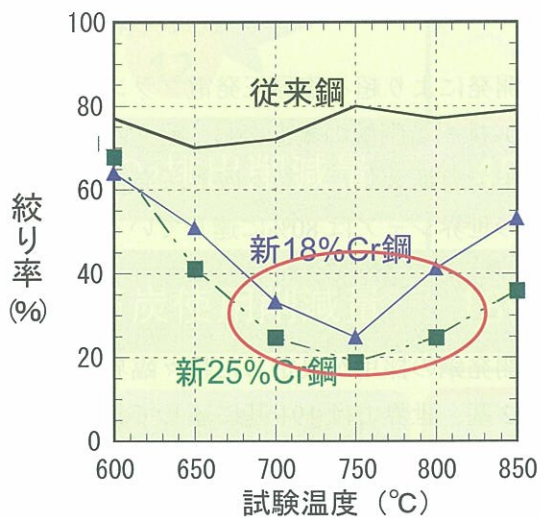


図 18 低速引張条件における高温延性

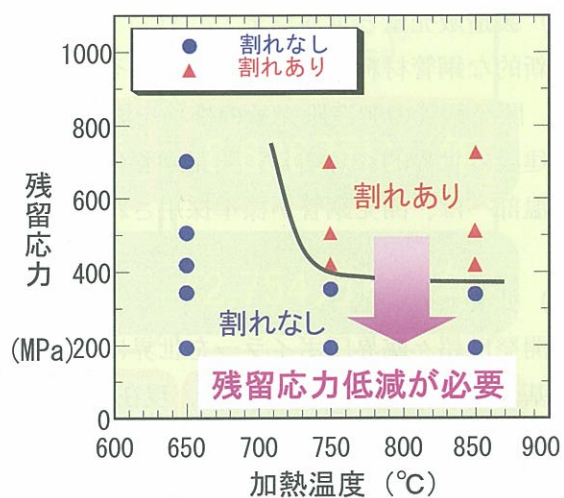


図 19 残留応力を変化させた鋼管の熱処理結果

そこで、残留応力を低減させる冷間引抜き工具の開発に取り組んだ。その結果、図 20 に示すように、引抜きプラグの加工終了側にわずかの段部を設けた開発工具（拡管プラグ）の適用により、鋼管外面に発生する残留応力を大幅に低減させ、外面欠陥による不良を解消することに成功した。この高加工度冷間引抜き加工技術の開発により、高品質な開発鋼管の量産が可能になった。

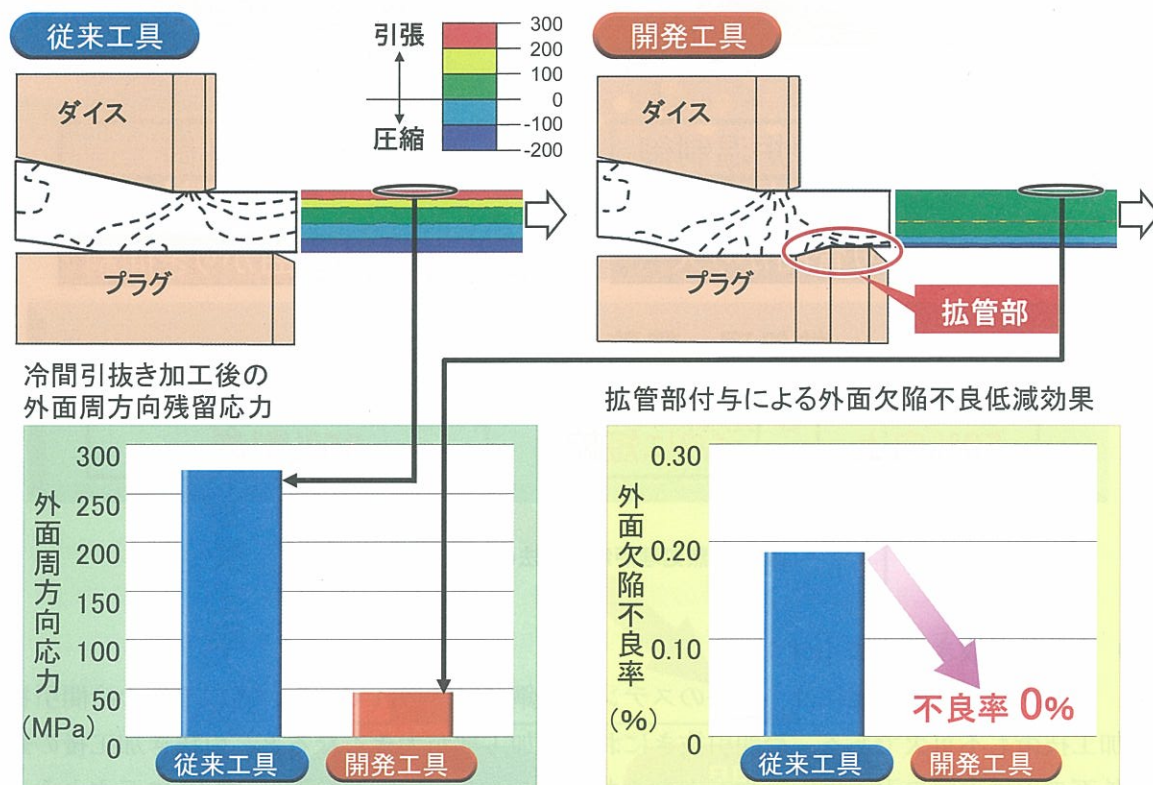


図 20 冷間引抜きにおける残留応力の FEM 解析結果と拡管プラグ適用による品質改善効果

4. 研究開発の成果

(1) 製造販売量と世界シェア

革新的な鋼管材料のシリーズ開発とその量産技術の開発により超々臨界圧発電プラントが実現した。開発鋼管の製造販売量の推移を図 21 に示す。CO₂ 排出量削減の観点から、超々臨界圧ボイラー建設は世界的に急増し、開発鋼管の需要がここ数年で急拡大した。超々臨界圧発電ボイラー最高温部へは、開発鋼管が標準採用されており、当社の世界シェアは 80%に達している。

(2) 社会への貢献

本開発は超々臨界圧ボイラーを世界に普及させた。開発鋼の採用が決定した超々臨界圧ボイラーの基数は、図 22 に示すように、現在までで日本で 22 基、世界では 191 基に達しており、世界の CO₂ 排出量および石炭使用量の削減に大きく貢献している。

日本における 22 基分の CO₂ 排出削減量 456 万トン/年は、京都議定書に基づく日本の削減目標の約 6%に相当し、世界 191 基分の CO₂ 排出削減量 6,636 万トン/年は日本の削減目標の約 90%に相当する量である。

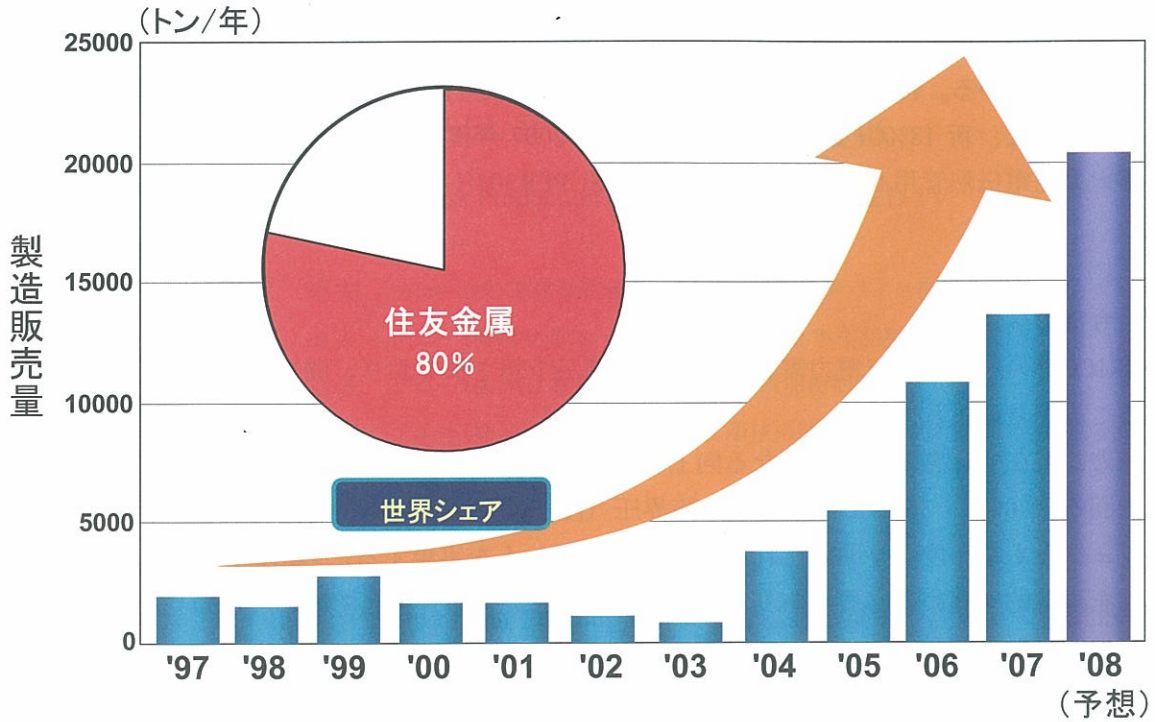


図 21 開発鋼管の製造販売量の推移と世界シェア

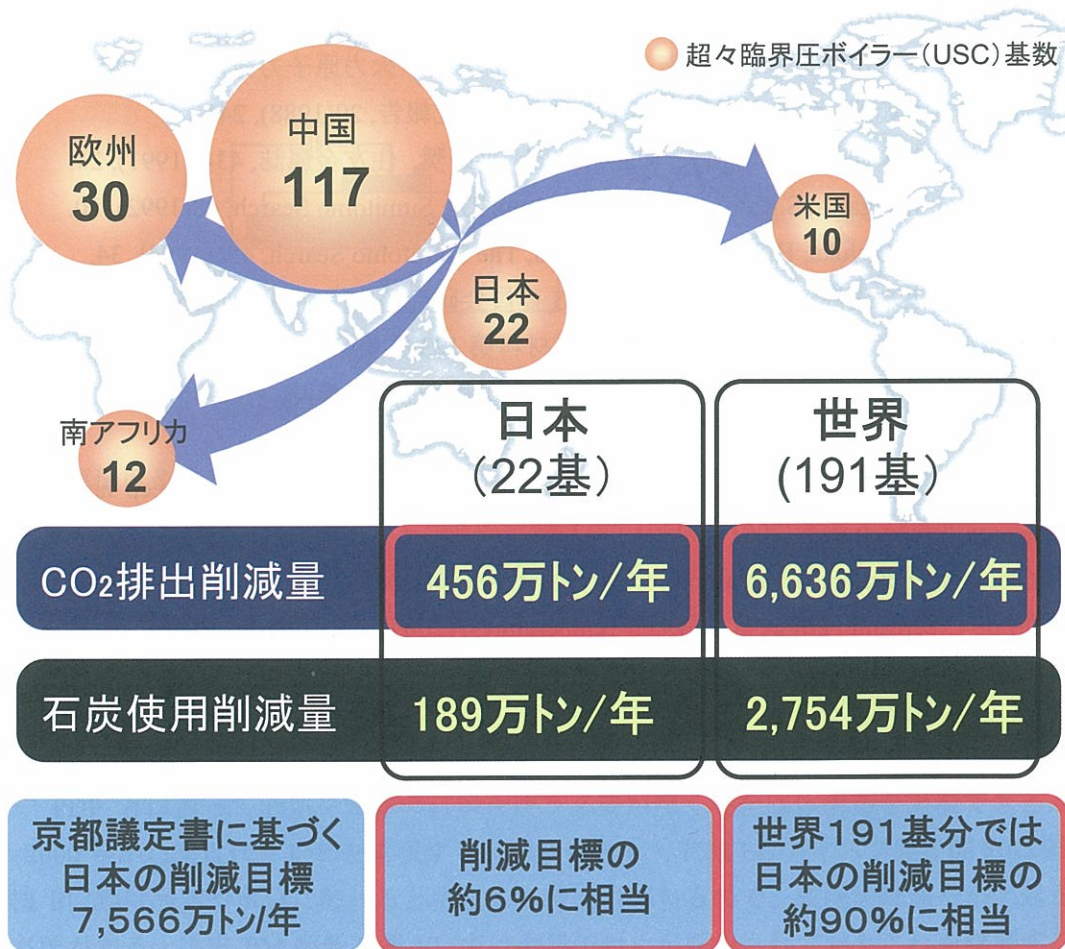


図 22 開発鋼管の採用決定プラントと CO₂ 排出量削減効果

