



特集記事・5

我が国のエネルギーを支える鉄鋼技術
【作る】

超々臨界圧石炭火力ボイラ用鋼管

—日本発のグローバルスタンダード材料と技術—

Steel Tubes and Pipes Used for Ultra Super Critical Coal-Fired Boilers

—Global Standard Materials and Technology Developed in Japan—

伊勢田敦朗

Atsuro Iseda

新日鐵住金（株）鋼管技術部
特殊管商品技術室 室長

1 はじめに

日本の事業用石炭火力発電は、従来の超臨界圧ボイラの蒸気温度：538℃もしくは566℃から600℃級に高めた超々臨界圧（USC：Ultra Super Critical）ボイラが主力であり、世界最高の発電効率43%を達成している（図1）。このUSCボイラは、1980年から約20年実施した日本の国家プロジェクト¹⁾と、米国・欧州・日本の国際プロジェクト²⁾によって開発された優れた耐熱鋼管によって実現したといっても過言でない。日本では1990年代後半から世界に先駆け22基のUSCボイラが建設され、その後欧州、めざましい経済発展をとげる中国、韓国、インドなど世界に200基以上建設され、日本の開発鋼管が世界に普及した。

本稿では、日本が開発しUSCボイラのスタンダード材料となった耐熱鋼管について、その独自技術の一端を紹介する。

2 耐熱鋼管の長期研究と 高温・高圧下の長期信頼性の要求

図2に火力発電ボイラの蒸気流れと鋼管の部位別名称を示す。最高温度・圧力の蒸気をつくる過熱器管と再熱器管（熱交換器管：ボイラチューブ）、それらの蒸気を集める管寄せ管、集められた蒸気をタービンに送る主蒸気管や高温再熱蒸気管（配管）がある。ボイラで使用されるフェライト鋼管とオーステナイトステンレス鋼管の材料規格体系を、それぞれ図3、図4に示す。色づけした鋼種が、この20年に規格化された開発鋼である。米国機械学会（ASME）規格のTP347HFGを除くすべてが頭に「火」を冠する。これらは、電気事業法の「火力技術基準の解釈」に例示された規格鋼である。通称（火）材の材料規格と設計強度（許容引張応力）は、専門家による中立機関において、適合性評価と審査を受けている。

耐熱鋼管は、「高温」で使用されるがゆえに、一般構造用鋼ではほとんど考慮されない金属組織の経年変化や長期にわ

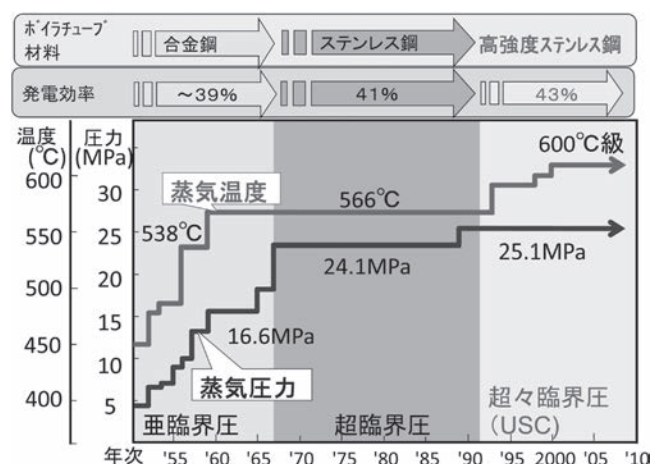


図1 日本の火力発電ボイラの蒸気条件の推移

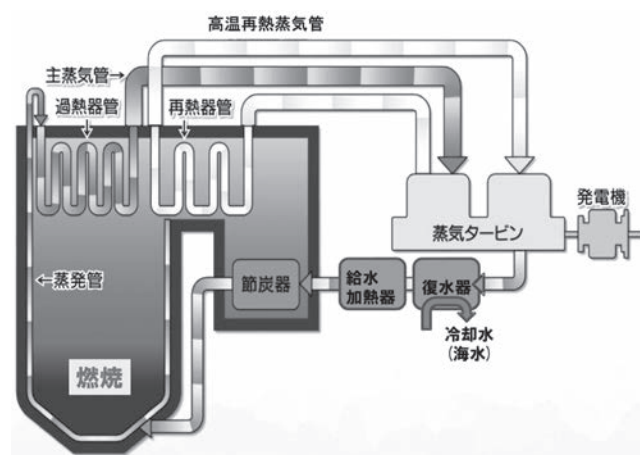


図2 火力発電ボイラの系統図（蒸気流れと鋼管の部位別名称）

たる性能実証が必要である。拡散やクリープを生じ、金属組織の変化：転位組織の回復軟化や再結晶化、微細析出物の粗大化、固溶状態の変化、シグマ相など脆化相の析出によって、強度や延性などが経年変化（劣化）する。また、燃焼による高温腐食環境と、管内部の高温高压蒸気の環境では、腐食・酸化、熱疲労等も監視すべき経年変化（劣化）である。ボイラで使用される耐熱鋼管は、その使用温度における10万時間クリープ破断強度やクリープ変形を設計に用い、30年以上の使用に耐える信頼性が要求される。したがって、耐熱鋼管の開発は、研究着手から、製造の確立、溶接や曲げなど施工技術開発、実用炉に試験挿入した性能実証試験、規格化を経て、本格的に使用されるまでに少なくとも15年以上を要する。せっかく開発しても、長期実証試験で所期の性能がでずに実用化を断念した材料は多い。一方、実用化はしても予期せぬ経年劣化により、設計強度を見直さねばならない場合もある（後述する高Crフェライト鋼管の例）。

したがって、耐熱鋼管は、実用化した後も安全性や信頼性確保のためにやるべきことがある。10万時間を超えるクリープ強度や変形の試験研究、高温高圧下における金属組織の安

定性の研究、設計強度の信頼性や寿命診断の技術開発に関し、ユーザーや中立機関と一体になった活動を継続しなければならない。

③ 高温強度に優れた細粒組織の ステンレスボイラチューブ

一般に、18Cr-10Niを含有するオーステナイトステンレス鋼管(18Cr-10Ni系鋼管)の水蒸気酸化特性は、結晶粒度に大きく依存する。結晶粒度の小さい細粒組織(結晶粒度番号の大きい組織)の方が優れた耐水蒸気酸化特性を示す(図5³⁾)。この理由は、管表面に生成する薄くて緻密なCr₂O₃皮膜(コランダム構造)の差異による⁴⁾(図6)。すなわち細粒組織(結晶粒度番号が7より大きい組織)では、高温使用中に母材に固溶するCr元素が結晶粒界を拡散して表面に集まり、均

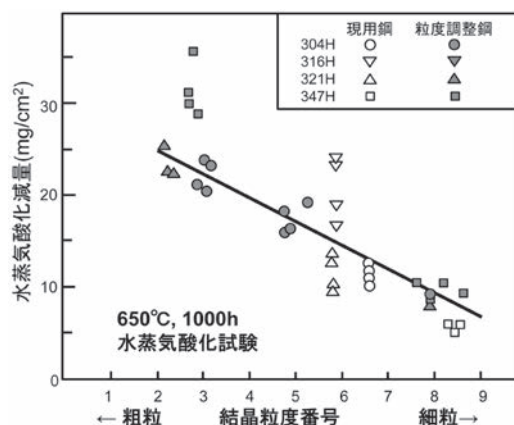


図5 18Cr-10Ni系オーステナイトステンレス鋼の結晶粒度と水蒸気酸化量³⁾

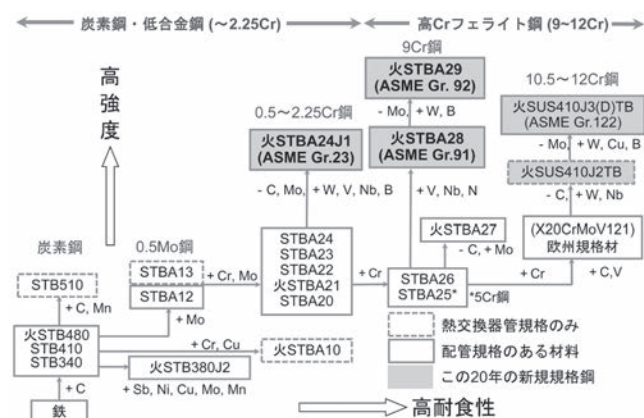


図3 フェライト鋼管（ボイラチューブ）の材料規格体系

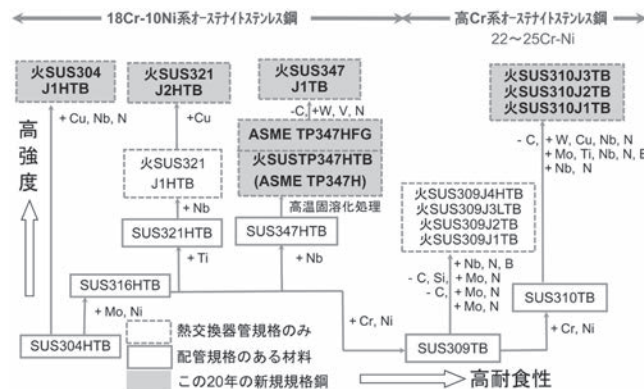
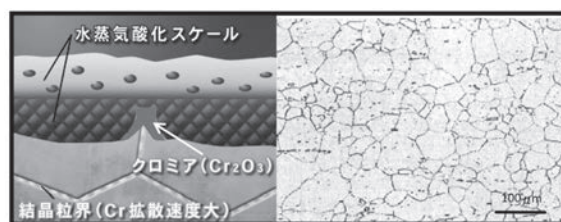
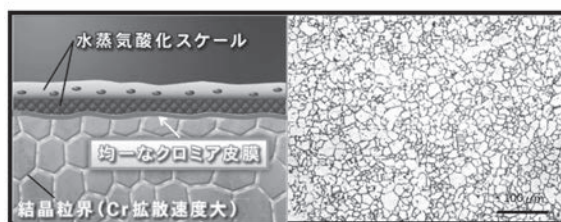


図4 オーステナイトステンレス鋼管（ボイラチューブ）の材料規格
体系



(a) 粗粒組織



(b) 細粒組織

図6 18Cr-10Ni系オーステナイトステンレス鋼の Cr_2O_3 皮膜と水蒸気酸化

一な Cr_2O_3 皮膜を形成する。一方、粗粒組織では、表面に集まる Cr 元素が不足し、均一な Cr_2O_3 皮膜を形成しない。従来の超臨界圧ボイラ（蒸気温度が 566°C 以下）では、細粒組織を持つ SUS347HTB (18Cr-10Ni-Nb) 鋼管が、耐水蒸気酸化特性に優れた鋼管として広く利用されてきた⁵⁾。

しかしながら、従来の SUS347HTB 鋼管は、蒸気温度 600°C 級の USC ボイラに使用するには高温強度が不十分であった。クリープ強度を高めるためには、高温で固溶化熱処理して、Nb（ニオブ）などの合金元素を十分固溶させ、使用中に微細析出させることが有効である。この考えを適用したのが TP347H 鋼管（米国機械学会：ASME 規格）である。しかしながら、TP347H 鋼管は、高温強度は高いが粗粒組織（結晶粒度番号が 4～5 番程度）であるため、耐水蒸気酸化特性が劣る。そのままでは USC ボイラには使えなかった。

この課題を解決したのが日本で開発された TP347HFG 鋼管（ASME 規格）である⁶⁾。鋼管の製造方法を比較し、金属組織と微細析出物の模式図とともに図 7⁶⁾ に示す。熱間押し製管によりニアネット形状のシームレス管を軟化熱処理した後、常温で冷間引抜き加工して高寸法精度と滑らかな表面に仕上げる。最後に固溶化熱処理により、所定の高温強度と金属組織に仕上げる。

従来法では、加工中の析出や固溶を考慮していない。高温で固溶化熱処理するほど、加工中に残存する粗大な Nb 炭窒化物が固溶消失するとともに、結晶粒が粗大化する。一方、開発された細粒化法では、冷間引抜き加工前の軟化処理を固溶化熱処理温度よりも高温で実施することで、あらかじめ Nb 炭窒化物を十分に固溶させておく。次に冷間引抜き加工では、強加工を施し多量の転位を内在させる。その結果、固溶化熱処理を高温で実施しても（ただし前段の軟化処理より低い温度）、Nb 炭窒化物の固溶消失がおこらない。逆に軟化処理と固溶化熱処理の温度差分の炭窒化物が、微細析出してピンニング効果を発揮し、結晶粒の粗大化を防止する。同時

に、冷間加工によって導入された高密度の転位が、熱処理中の均一で微細な再結晶組織と炭窒化物の微細析出の駆動力となる。TP347HFG 鋼管は、工夫された加工熱処理によって高温の固溶化処理を適用しながら細粒組織を実現した。ただ、実用化においてはこの細粒組織が危惧されたこともある。「粒界すべりや粒界拡散クリープを生ずる場合、細粒鋼は粗粒鋼よりクリープ強度が低い」とする通説による。この懸念を払拭すべく、7 万時間以上のクリープ試験と金属組織の研究によって長時間クリープは粒内変形が主体であることを確認し、粗粒の TP347H 鋼より優れた強度を実証して実用化した。TP347HFG 鋼管は、国際規格の ASME に本規格登録され、世界のスタンダード材料になった。

4 耐水蒸気酸化特性を高めるショット加工技術

ショットブラスト、ショットピーニングと呼ばれる（ショット加工と略す）表面加工技術は、鉄球や硬い砂粒などの粒子を材料の表面に吹き付け、物理的な冷間加工による高い歪（転位）を表面に与える技術である。加工層は 0.2mm 程度の硬い薄い層である。このショット加工は、かなり古くから様々な用途に利用されてきた。たとえば、工具やベアリングの表面を硬くして耐摩耗性を向上させたり、機械部品に適用して耐疲労特性を高めたり、鉄鋼製品の引張残留応力に起因する応力腐食割れを防止するため、表面圧縮歪層を付与させる用途である。これらは、硬い層や圧縮歪をそのまま利用する技術である。

一方、このショット加工をボイラチューブに適用して耐水蒸気酸化特性を改善した技術が日本で開発実用化された^{7,8)}。18Cr-10Ni 系鋼のショット加工による耐水蒸気酸化特性の向上効果を図 8⁴⁾ に示す。18Cr-10Ni 系鋼のショット加工（蒸気を通す管内面に適用）は、転位密度の高い硬い加工層によって、高温蒸気中で母材の Cr の拡散移動を容易にさせ、管内表面に均一な Cr_2O_3 皮膜を形成させる技術である。この技術は、Cr の高温拡散を促進させる駆動力として高い転位網が役立つのである。ただし、粒内拡散の速いフェライト鋼（Cr の自己拡散係数はオーステナイト鋼の 100 倍オーダー）では効果が明瞭ではなく、拡散の遅いオーステナイトステンレス鋼に有効な技術である。また、母材の Cr 量が約 25% 以上になると、均一な Cr_2O_3 皮膜が得られるため、310 (25Cr-30Ni) 系鋼には、ショット加工は不要である。

一方、管内面のショット加工層は、鋼管の溶接や熱間曲げ加工などで高温に加熱され加工歪が回復軟化すると効果がなくなる。また、実機で長時間使用した後、物理的に Cr_2O_3 皮膜が取り除かれると皮膜の自己再生は期待できない。この対

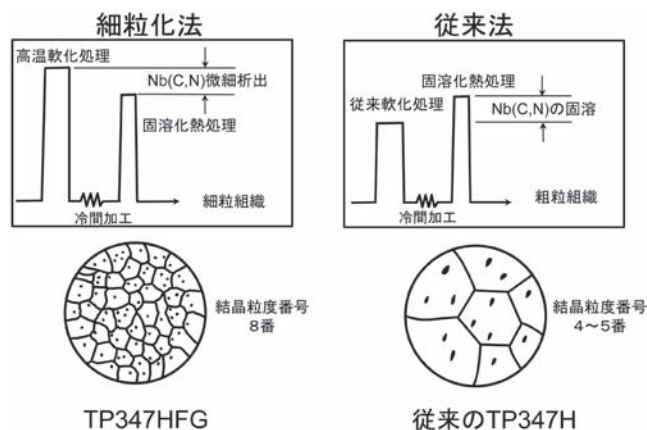


図7 オーステナイトステンレス鋼管の細粒組織の製造方法⁶⁾

策として、細粒組織の材料にショット加工することが有効とする研究報告がある⁹⁾。

実際のボイラにおいて、SUS321H (18Cr-10Ni-Ti) 鋼管にショットブラスト加工を適用し、10年以上にわたる優れた耐水蒸気酸化特性が実証されている¹⁰⁾。日本で開発実用化されたショット加工のボイラチューブは、世界のUSCボイラに適用されている。

5 Cu (銅) を活用し 高温強度を高めたボイラチューブ

一般に鉄鋼材料では、「Cuはトランプ元素として精錬できない不純物であり、NiやCrと異なり鉄中の固溶量が少なく、鉄より酸化しにくいことから熱間加工中に鉄系スケールとともに金属Cuが析出溶解して粒界割れを起こすやっかいもの、鉄とは相性の悪い元素」と理解されている。このCuの悪性？を逆手にとって意図的に添加し、USCボイラのスタンダード材料として普及した材料がある。先の図4に示す火SUS304J1HTB (18Cr-9Ni-3Cu-Nb) 鋼管¹¹⁾や火SUS321J2HTB (18Cr-10Ni-3Cu-Ti-Nb) 鋼管¹²⁾がそれである。

フェライト鋼の場合は、Cu添加してもクリープ強度の向上にはほとんど効果がない。その理由は、過飽和固溶量が少ないことに加え、Cuの拡散が早く、すぐにCu相が粗大化して排出されるだけだからである。一方、347H系鋼のようなオーステナイトステンレス鋼の場合は、数%のCu添加なら常温まで過飽和固溶状態で製造できる。熱間加工時に析出したスケール中のCuは、スケール中のNiと完全固溶して融点があがるため、低融点金属割れはおこらない。過飽和固溶したCuは、600℃近傍では拡散が遅く (α -Fe中のCu元素の拡散速度の1/100倍オーダー)、微細なCu相が長時間にわたり

分散析出する (図9)。USCボイラの使用温度では、微細分散析出したCu相の凝集粗大化が遅く、高温クリープ強度を高める。Cu相の微細分散析出は、USCボイラにマッチした強化法である。

実際に開発した製品では、Cu添加によるクリープ延性の低下を補うため、適量のNbを添加して細粒組織として利用する¹¹⁾。開発鋼管は10年以上の長時間クリープ試験により高温強度や金属組織の安定性を実証している (図10¹³⁾)。

6 大径厚肉管用の高強度高Cr鋼管

ボイラチューブは、外径30~60mm、肉厚3~15mm程度の小径薄肉管である。一方、主蒸気管や高温再熱蒸気管 (図2参照) は、外径が350~1000mm程度、肉厚も120mmを超えるものがある。この大径厚肉管には、オーステナイトステンレス鋼は不向きである。その理由は、フェライト鋼に比べオーステナイト鋼の熱膨張が大きく (約1.3倍)、耐熱疲労特性に劣ること、強度の高いオーステナイト鋼管は、加工性が悪く、大径厚肉鋼管の製造や施工が困難なこと、などによる。過去1950年代に、ASME TP316H (16Cr-12Ni-Mo) 鋼管を主蒸気管に使用した例があるが、配管の熱疲労によるリークにより、取替えられ、その後使用条件が見直された¹⁴⁾。

USCボイラの実現には、600℃級蒸気に対する高温強度や耐熱疲労特性に優れ、大径厚肉管として製造・施工できる新しいフェライト鋼管が必要とされた。このニーズに答えたのが、ASME Gr.91鋼管 (9Cr-1Mo-V-Nb: 火STBA28、火STPA28、改良9Cr-1Mo鋼ともよばれる) である。Gr.91鋼は、米国オークリッジ研究所 (ORNL) とCE社が高速増殖炉 (FBR) の実用化をめざし戦略開発した材料であったが、1980年にFBR開発を断念し、その技術が民間に開放された¹⁵⁾。従来のフェライト鋼ASME Gr.9に、VやNbを添加し、それらの複合炭窒化物による分散強化を活用して、高温クリープ強

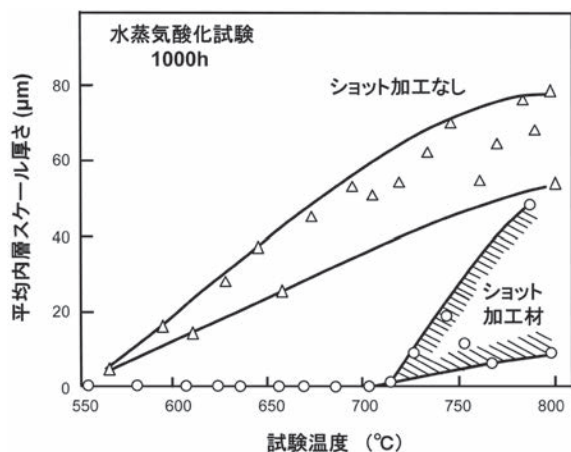


図8 18Cr-10Ni系オーステナイトステンレス鋼 (SUS321H) のショット加工による耐水蒸気酸化特性の向上効果⁴⁾

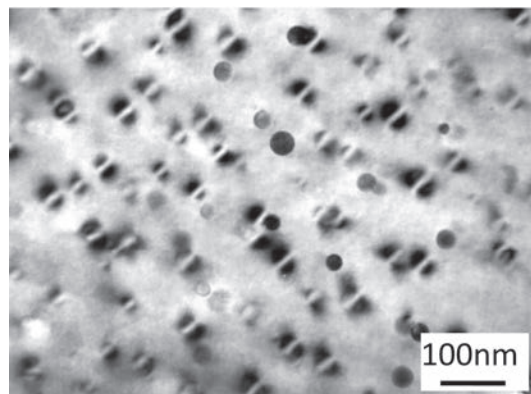


図9 火SUS304J1HTB鋼管の5万時間使用後の薄膜電顕組織 (歪場の陰影中心部に約20nmのCu相が析出)

度を高めた材料である。

日本のUSCボイラの開発プロジェクトでは、Gr.91を主蒸気管候補の一つに選定し、先に紹介した新しいボイラチューブを含めて実用化研究が進められた¹⁾。1990年代以降、Gr.91を主蒸気管に採用し、日本に22基のUSCボイラが建設された。さらに2000年代以降、欧州のUSCボイラの実用化、そして中国、韓国、インドなどでGr.91を主蒸気管に用いた新しいボイラが次々と建設され、Gr.91は世界スタンダード材料となった。

一方、米国、欧州と日本の官民合同プロジェクトでは、Gr.91を上回る高温強度を有する9~12Cr系フェライト鋼管の研究開発が約15年の長期間にわたりおこなわれた²⁾。日本で開発されたASME Gr.92 (9Cr-1.6W-Mo-V-Nb：火STBA29、火STPA29) 鋼管^{16,17)}は、W (タンゲステン) やB (ボロン) を添加し、VやNbの複合炭窒化物による分散強化と、高温使用中にWを含む炭化物やラーベス相の析出強化を活用した材料である。このGr.92鋼管は、次世代USCボイラの主蒸気管候補の一つとして開発実用化がすすめられ、デンマークのボイラで主蒸気管として実証試験がおこなわれ、その後日本や欧州のUSCボイラで実用化した。Gr.92鋼管はGr.91鋼管を上回る高温強度のメリットを生かし、世界のUSCボイラに採用されている。

ところで、Gr.91、Gr.92鋼管については、まだ説明すべき材料の課題がある。それは、母材の長時間クリープ強度の信頼性と、溶接継手部のType IV割れを生ずる低延性クリープ破壊の寿命評価技術である¹⁸⁾。これらの高強度フェライト鋼は、650℃以下の10万時間クリープ強度の観点から、十分焼戻されたマルテンサイト組織をベースとしている。しかし、高温長時間使用中に転位組織の回復軟化、再結晶等軸フェラ

イト粒の生成により、当初設定の設計強度を下回ることが明らかになった。VやNbの複合炭窒化物の微細な分散析出物も、高温長時間において時間とともに粗大化し、やがてZ相に変化すると強化作用を失う。これらクリープ挙動と金属組織の因果関係の解明は材料の信頼性、寿命評価に極めて重要な研究課題であり、その本質メカニズムにせまろうとする基礎研究とともに、10万時間を超えるクリープ試験と検証が続けられている^{19,20)}。

7 USCボイラから新発電や再生可能エネルギーへの展開

日本発のグローバル材料はまだたくさんある。たとえば汎用低合金フェライト鋼の2.25Cr-1Mo鋼管 (STBA24、STPA24) の高温強度を約1.8倍に高めたASME Gr.23鋼管 (0.06C-2.25Cr-1.6W-V-Nb：火STBA24J1、火STPA24J1)²¹⁾は、575℃以下の蒸気温度のボイラに、ボイラチューブや大径厚肉管として広く使用されている。一方、汎用25Cr-20Ni系鋼の高温強度を大幅に高めたASME TP310HCbN鋼管 (25Cr-20Ni-Nb-N：火SUS310J1TB)²²⁾は、石炭などの燃焼による高温腐食の厳しい部分に使用されている。

日本発の開発鋼管は、USCボイラにとどまらず新しい発電ボイラに採用、もしくは実用化研究がすすめられている。

再生可能エネルギーとして注目されているバイオマス燃料を利用したボイラや、都市ごみ焼却ボイラでは、燃料中の低融点金属や付着灰、Cl (塩素) などによる厳しい腐食を生ずる。この分野には図4に示した22~25Cr系のユニークな日本の耐熱耐食鋼管が採用されている。

安価なシェールガスを利用した高効率発電として建設

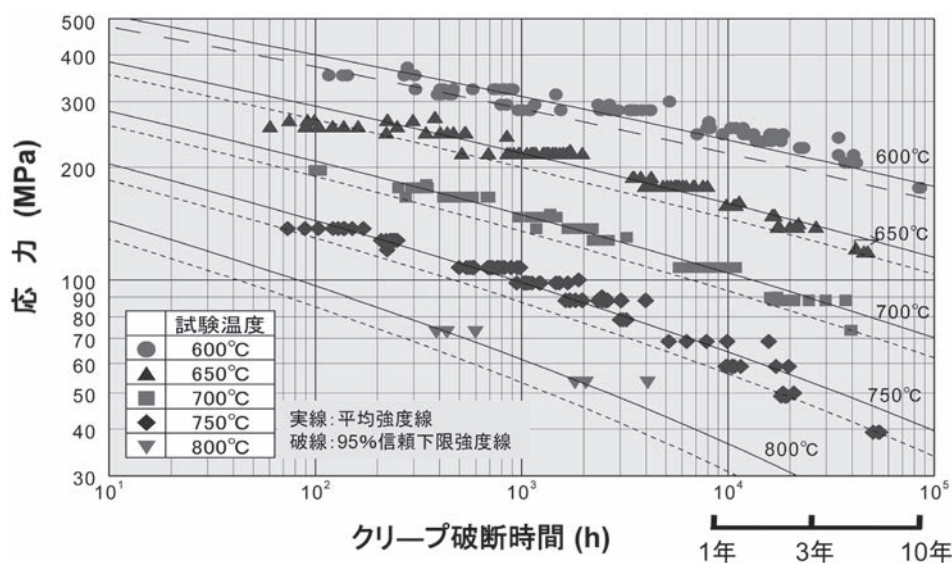


図10 長時間クリープ破断強度特性 (火 SUS304J1HTB)¹³⁾

ラッシュを迎えたのが、ガスタービンコンバインドサイクル (GTCC) 発電である。GTCC の高効率化にともない、排熱回収ボイラ (HRSG) の蒸気温度は 600℃ 級に迫る。この分野でも USC ボイラに開発したステンレスボイラチューブが採用され、高効率発電に貢献している。さらに低品位の石炭を有効利用するために、石炭ガス化コンバインドサイクル (IGCC) 発電の開発も進められ、開発鋼管の採用が期待されている。

クリーンエネルギーとして注目されているのが太陽熱発電である。太陽熱により高温加熱された蒸気で発電するためには、高温強度や耐水蒸気酸化特性に加え、厳しい熱疲労に耐える鋼管材料が必要である。USC ボイラの開発鋼管を含め、新しいニーズにマッチした材料開発が必要である。

さらに将来の石炭火力技術として、蒸気温度を 700℃ 級に高め、発電効率を 46% 以上にする次世代 USC (A-USC) ボイラのプロジェクトが、日本や欧州、米国、中国で進められている。A-USC ボイラの最高温部のボイラチューブや配管には高温強度に優れた新しい Ni 基合金が必要とされ、官民一体プロジェクトで研究開発が進められている²³⁻²⁵⁾。A-USC ボイラの革新技術開発とともに、日本独自の Ni 基合金管が開発実用化される日も近い。

8 おわりに

超々臨界圧石炭火力ボイラ用鋼管として、日本が開発し世界のスタンダード材料となった耐熱鋼管や技術の一部を紹介した。世界のエネルギー事情は激変している。新興国の経済発展とともにエネルギー資源の不足、環境問題は複雑深刻化している。日本発の革新材料が、これらの課題解決に貢献し、エネルギー産業の技術革新と経済発展につながることを期待したい。

参考文献

- 1) 山田宏彰, 他: 火力原子力発電, 52 (2001), 1217.
- 2) R.Viswanathan and W.T.Bakker: Proc. 2000 International Joint Power Generation Conf., Miami Beach, FL, USA, July 23-26, (2000), IJPGC 2000-15049.
- 3) 小若正倫, 永田三郎: 日本金属学会誌, 36 (1972), 486.
- 4) 例えば, 大塚伸夫: 住友金属, 44 (1992) 3, 30.
- 5) 富士川尚男, 牧浦宏文, 吉川州彦, 三浦実, 八木基雄, 湯沢浩: 火力原子力発電, 31 (1980) 7, 761.
- 6) H.Teranishi, Y.Sawaragi, M.Kubota and Y.Hayase: The Sumitomo Search, 38 (1989), 63.
- 7) 耳野亨, 木下和久, 柴田正宣: 日本鋼管技報, 62 (1973), 499.
- 8) 加根魯和宏, 南雄介, 小寺俊英: 火力原子力発電, 27 (1976), 263.
- 9) Y.Nishiyama, A.Iseda, M.Yoshizawa, S.Maytsuo and M.Igarashi: Proc. 6th Int. Conf. Advances in Material Technology for Fossil Power Plants, Santa Fe, NM, USA, Aug.31-Sep.3 (2010), 185.
- 10) 遠山晃, 南雄介, 関幹人, 野中一男, 古賀国敏: 火力原子力発電, 45 (1994) 2, 165.
- 11) 榎木義淳, 大塚伸夫, 小川和博, 名取敦, 山本里己: 住友金属, 46 (1994) 1, 27.
- 12) 遠山晃, 南雄介, 尾山元昭: 火力原子力発電, 49 (1998) 1, 83.
- 13) A.Iseda, H.Okada, H.Semba and M.Igarashi: Proc. 5th Int. Conf. on Advanced in Materials Technology for Fossil Power Plants, Marco Island, FL, USA, Oct.3-5, (2007), 34-03.
- 14) T.C.Mc Gough, J.V.Pigford, P.A.Lafferty, S.Tomasevich, H.E.Zielke, C.T.Ward and J.F.DeLong: Welding Journal, (1985), 29.
- 15) V.K.Sikka, M.G.Gowgill and B.W.Roberts: Proc. Topical Conf. Ferritic Alloy for Use in Nuclear Energy Tech., Snowbird, Utah, USA, June 19-23, (1983), 413.
- 16) 藤田利夫: 火力原子力発電, 42 (1991) 11, 1485.
- 17) 榎原瑞夫, 榎本弘告毅, 小川忠雄, 高橋常利, 藤田利夫: 火力原子力発電, 38 (1987), 841.
- 18) 屋口正次: 火力原子力発電, 63 (2012) 6, 484.
- 19) K.Kimura and Y.Takahashi: Proc. ASME PVP 2012, Toronto, Ontario, Canada, July 15-19, (2012), PVP2012-78323.
- 20) M.Yaguchi, T.Matsumura and K.Hoshino: Proc. ASME PVP 2012, Toronto, Ontario, Canada, July 15-19, (2012), PVP2012-78393.
- 21) 榎木義淳, 五十嵐正晃, 伊勢田敦朗, 山本里己, 増山不二光: 住友金属, 49 (1997) 1, 77.
- 22) 榎木義淳, 寺西洋志, 牧浦宏文, 三浦実, 久保田稔: 住友金属, 37 (1985), 166.
- 23) 火力原子力発電技術協会 A-USC 開発推進委員会: 先進超々臨界圧火力発電技術開発講演 会講演要旨集, 平成 24 年 10 月 30 日.
- 24) 大地昭生: 配管技術, (2012.5), 20.
- 25) 佐藤長光, 長谷川忠之, 高橋正夫, 吉田和夫, 坂根政男, 酒井信介: 平成 23 年度火力 原子力発電大会論文集, 『火力原子力発電』別冊 CD-ROM, 2012 年 2 月, 82.

(2013 年 8 月 1 日受付)