

第1章 緒論

1.1 研究背景

近年、地球温暖化防止のために CO₂ 等の温室効果ガスの排出削減が重要な課題となっている。現在、日本における年間 CO₂ 総排出量はおよそ 13 億トンにもものぼり、そのうち最も多い約 34%が発電によるものである¹⁾。

日本の電力供給は、約 60%が火力、約 31%が原子力、残り 9%が水力等のクリーンエネルギーとなっている²⁾。化石燃料を必要としないクリーンエネルギーについては、現在盛んに研究が進められているものの、効率、大容量化、コスト等の面で課題が多く、その供給量は不十分であるため、主力となるにはさらに時間が必要である。原子力発電の場合も CO₂ を排出しないものの放射性廃棄物や安全性の面で課題が多いため簡単に増設することができない状況にある。そのため今後もしばらくの間は日本のエネルギー供給源の主力として火力発電に頼る必要がある。しかし、火力発電に必要となる燃料は国外からの輸入に頼っていること、CO₂ の排出量を削減する必要があることから、火力発電の高効率化が求められている。

1.2 火力発電とその効率化

日本の電力供給は、Fig. 1-1 に示すように、1970 年代のオイルショック以降、火力発電のうち供給の不安定であった石油に頼る割合を減らし、石炭や LNG（液化天然ガス）など他の燃料に分散させている²⁾。特に石炭は産出国が広く分布しており埋蔵量も豊富なため最も供給が安定していることから、我が国の電力供給を支える上で重要なものになっている。Fig. 1-2 は各種発電の単位発電量当たりの CO₂ 排出量である。石炭火力の場合、LNG や石油等の化石燃料に比べ CO₂ 排出量が多い³⁾ため、その排出量削減には、石炭火力発電の高効率化が非常に有効であることがわかる。

石炭火力発電の基本構成は Fig. 1-3 に示すように、ボイラ系とタービン系で構成され、燃料を燃やした熱で高温高圧の水蒸気を発生し、これによりタービンを回すことで発電し

ている。その高効率化には、水蒸気のさらなる高温高压化が求められる⁴⁾。これまでの蒸気条件の推移を Fig. 1-4 に示す⁵⁾。1970 年頃に蒸気条件は水の臨界点を越えた超臨界圧に上げられた。その後しばらくは温度の上昇はないもののプラントの大型化等による効率化が図られた。近年に入りまた蒸気温度の上昇が図られ、蒸気温度が 600℃前後に高められたものは超々臨界圧条件(USC: Ultra Super Critical)と呼ばれており、現在は国内において 610℃級 USC プラントが稼働している。世界的に CO₂ 排出量削減が緊急課題となっていることから、さらに大幅な効率向上を目指した 700℃級の次世代超々臨界圧発電 A-USC (Advanced-Ultra Super Critical) プラントの開発が 2008 年から国家プロジェクトとしてはじめられた。現行の 600℃級の発電効率は約 42%であるのに対し、700℃級が実現すればその発電効率は約 46%にまで上げることが可能である⁶⁾。その実現には高温高压の条件に耐え水蒸気酸化等に耐えうる耐熱鋼の開発がカギを握っている。

なお、大型発電プラント 1 基の出力はおよそ 100 万 kW であり、これが 600℃級から 700℃級に高められた場合に削減できる CO₂ 排出量は年間 156 万トンに及ぶと見積もられる。この 156 万トンの CO₂ 削減とは、平均的な自動車の年間走行距離が 10000km、燃費が 10km/L とした場合、およそ 70 万台の自動車を減らすことに相当する膨大な量である。実際には以前から稼働している 600℃級よりも効率の低いプラントも多数存在していることから、それらのプラントを 700℃級に更新することができれば大幅な CO₂ 排出削減が見込まれる。

1.3 耐熱鋼の開発動向

火力発電の主蒸気管やボイラチューブに用いられる耐熱鋼には、高温でのクリープ強度だけでなく高温水蒸気に対する耐酸化性も要求される。また熱応力の低減や伝熱効率を向上するためには、低い熱膨張率、高い熱伝導性を有することが望ましい。要求されるクリープ強度は使用される温度での 10 万時間クリープ破断強度が 100MPa 以上とされている⁷⁻¹⁰⁾。水蒸気酸化特性については明確な基準はないものの現在使用されている材料の特性よりも使用される温度での耐酸化性が高いことが望ましいとされている。

耐熱材料の種類は大きく分けて、フェライト系、オーステナイト系、Ni 基の 3 つがある。フェライト系は他の合金に比べ低コストであり高い熱伝導率と低い熱膨張率の特徴を有す

るが、拡散係数が大きいいため比較的クリープ強度が低い。600°C級を超えるフェライト系耐熱鋼の開発は困難であると言われていたが、最近では 650°C級の材料が開発されている¹¹⁾。オーステナイト系の場合、フェライト系に比べ熱伝導率が低く熱膨張率が高いものの、比較的高いクリープ強度を有する。現在、オーステナイト系で 700°C、10 万時間クリープ破断強度が 100MPa を超える合金は開発されていない。Ni 基は高いクリープ強度を有し、700°C以上での適用が可能な合金もあるが、価格が高い。

オーステナイト系の合金開発は、Ni の高濃度化や炭化物、窒化物、金属間化合物等の析出相の検討によりクリープ強度が高められ^{4,12,13)}、Cr の高濃度化により水蒸気酸化特性の改善が図られてきた。700°C級 A-USC プラントにおいては、650°C以下ではフェライト系、650~700°Cではオーステナイト系、700°C以上では Ni 基が適用されることになると思われるが、Ni の使用料が増えればその分材料コストが増すことになるため、オーステナイト系の性能向上が重要となっている。

A-USC プロジェクトでは、我が国の鉄鋼メーカーが開発した Fe-Ni 基の HR6W (23Cr-43Ni-6W 合金)¹⁴⁾がオーステナイト系の候補材料となっている。この材料は炭化物および Fe₂W ラーベス相等の金属間化合物の析出により強化されている。その 700°Cにおける 10 万時間クリープ破断強度は約 90MPa となっており、さらなる高強度化が進められている。しかし、Fe 濃度が 30%未満で Ni 濃度が 40%以上となるこの合金は非常に高コストになることは避けられない。これに対し注目すべき材料として、Fe 基で非常に高いクリープ強度を有する炭素窒素無添加 Fe-12Ni-9Co-10W 系合金¹⁵⁻²⁰⁾がある。この材料は Muneki 等によって炭素窒素無添加合金として開発されてきたものであり、室温でマルテンサイト相、700°Cにおいてオーステナイト相をとるもの、9%の Cr が添加された系は室温に至るまでオーステナイト相をとるものがある。特に室温までオーステナイト相をとる系は高強度オーステナイト系耐熱鋼として注目される。本系合金は Fe₂W ラーベス相等の金属間化合物のみの析出により強化され、長時間にわたり析出物の微細分散した組織を安定化させている。700°Cにおける 10 万時間クリープ破断強度は推定値でおよそ 80MPa 程度から 100MPa を超えると推測されるものもある。強度面では非常に優れているものの水蒸気酸化特性については Cr 濃度が低いため課題が残されている。水蒸気中耐酸化性が改

善されれば現在の候補材料よりも同等かそれ以上の性能で大幅にコストを低減できる可能性がある。

1.4 水蒸気酸化とその対策

水蒸気用の配管では水蒸気酸化が進行した場合に管の減肉による強度劣化が懸念されるが、強度面だけでなく剥離したスケールによる管閉塞が生じ過熱による事故につながる可能性やタービンのエロージョンにもつながる恐れがあるため、これを抑制することが重要となる。通常の水蒸気酸化では、合金表面に Fe_3O_4 主体で Fe_2O_3 を含む外層スケールが形成し、外層スケールの下部の合金側に $(\text{Fe, Cr})_3\text{O}_4$ のスピネル型酸化物の内層スケールが形成することが知られている²¹⁾。

水蒸気酸化は水蒸気中の酸素分圧に影響されると言われている^{21,22)}。水蒸気の解離平衡により与えられる酸素分圧は Fig. 1-5 に示す Ellingham 線図²³⁾からわかるように、大気のと比べて低いものの、Fe 酸化物が形成するには十分な酸素分圧となる。水蒸気中の酸素分圧は大気中よりも低いにもかかわらず、水蒸気酸化の方が激しい場合がある。これは、雰囲気と固体表面の界面における反応が酸化反応を律則しているわけではなく、表面に形成する酸化物の種類や形態、また水蒸気の解離によって生成する水素の影響もあるためと言われている^{24, 25)}。

水蒸気酸化の対策は、前節で述べたように Cr の高濃度化により図られてきた。これにより、外層スケールと合金の界面に保護的な Cr_2O_3 が形成することで耐酸化性が向上する。600~700°Cにおいては Cr 濃度が 20%程度あれば十分な耐酸化性が得られるといわれている²⁶⁾。 Cr_2O_3 を形成させる場合、合金中の Cr の拡散速度が重要となり結晶粒度も影響を及ぼす。そのため合金表面の細粒化によっても水蒸気酸化特性が改善されている。また Ar 雰囲気中で予酸化を施すことにより Cr_2O_3 皮膜を形成させる手法も報告されている。一方で Al を添加することで Cr_2O_3 ではなく Al_2O_3 を保護皮膜として形成させる耐熱鋼も研究が進められている。Fig. 1-5 の Ellingham 線図に示されるように Al_2O_3 は Cr_2O_3 よりもその解離圧は低く安定であるため耐酸化性向上には非常に有効である。必要となる Al 濃度はおよそ 5~6%程度と言われている^{27,28)}が、Al は強力な bcc 形成元素であるため、オーステ

ナイト合金に多量添加するのは難しい。今後、目標条件、目標温度が上昇すればこれを両立することはさらに困難になるものと予想される。

効率的にクリープ強度と耐酸化性を両立するにはコーティング等の表面処理が有効になるが、皮膜の性能やその剥離、寿命等の検討事項が増えるため実際の適用は容易ではない。そのため、表面処理の適用に関する研究が一層重要となる。表面処理には Cr を濃化させるクロマイジング処理や Al を濃化させるアルミナイジング処理があるが、コスト面ではやはりアルミナイジング処理の方が有利である。最近ではアルミナイジング処理を耐熱鋼に適用し、 Al_2O_3 の保護皮膜形成により耐酸化性を向上させる手法も報告されている²⁹⁻³²⁾。

1.5 アルミナイジング処理

アルミナイジング処理は鋼材表面に Al を被覆するか、あるいは被覆した後さらに合金内部に拡散させて表面に Fe-Al 系合金や Al 濃化層を形成させるものであり、溶融めっき等は古くから耐食性向上に用いられている。溶融めっきの場合には、鋼材表面に Al が被覆され Al 皮膜と鋼材界面には Fig. 1-6 の Fe-Al 二元系平衡状態図³³⁾からわかるように FeAl_3 、 Fe_2Al_5 、 FeAl_2 、 FeAl 等の金属間化合物が形成し、鋼材側に Al の拡散層が形成することが知られており³⁴⁻³⁸⁾その後の拡散処理により皮膜の組成を制御することが可能である。アルミナイジング処理の手法は他に溶射、CVD（化学蒸着）の後に拡散処理を施すもの³⁹⁾や、粉末混濁液を用いたスラリーアルミナイジング処理^{30,31,38)}、箔アルミナイジング処理等⁴⁰⁾がある。

このアルミナイジング処理によって形成させる合金皮膜としては何が適しているだろうか。Fe-Al 系金属間化合物のうち Al リッチなものは非常に固く脆性的であるのに対し、Fe リッチである FeAl や Fe_3Al の方が比較的延性を有することが知られている^{37,41-44)}。火力発電の水蒸気配管では起動、停止にともなう熱応力が繰り返し加わることから、比較的延性を有する FeAl 等が皮膜として有用であると考えられる。 FeAl 等の Fe リッチな金属間化合物層は 900°C 以上の高温での拡散処理により比較的容易に得ることが知られており^{37,40,44)}この適用が有効であると考えられる。

耐熱鋼にアルミナイジング処理を適用した場合には、合金中の N と Al が反応し AlN を

形成することが報告されている³⁰⁻³²⁾。窒化物により強化している合金の場合には AlN の形成が他の窒化物の形成を抑制することで、クリープ強度を劣化させるという報告もある⁴⁵⁾ことから注意が必要である。一方、炭素窒素無添加 Fe-12Ni-9Co-10W 系合金の場合、窒素が非常に低濃度に制御されており AlN を形成する懸念がない。そのため、水蒸気酸化特性改善のため本系合金にアルミナイジング処理を適用はすることは非常に有効である。

1.6 本研究の目的

本研究の目的は、近年問題となっている温室効果ガスにより地球温暖化および、エネルギーの有効利用に対し、本研究は高クリープ強度オーステナイト鋼の耐酸化性向上により、次世代高効率石炭火力発電を実現し大幅な CO₂ 排出削減を達成することで、低炭素社会の実現に寄与することである。そのための手段として、高クリープ強度オーステナイト鋼である炭素窒素無添加 Fe-12Ni-9Co-10W 系合金の水蒸気酸化特性をアルミナイジング処理により改善し、水蒸気酸化特性向上の指針を確立することとした。加えて、アルミナイジング処理のクリープ強度への影響についても検討を加えることとした。

1.7 論文の構成

第1章では、研究背景およびオーステナイト系耐熱鋼のクリープ強度や耐酸化性向上の重要性を述べ、水蒸気酸化やアルミナイジング処理について概説し、炭素窒素無添加 Fe-12Ni-9Co-10W 系合金（以下、本系合金）に対するアルミナイジング処理の有効性と本論文の目的を述べた。

第2章では、本系合金表面に FeAl 皮膜を形成させたアルミナイジング処理材に対し 700°Cでの水蒸気酸化試験を実施することで、高温水蒸気酸化特性に及ぼすアルミナイジング処理の影響を調査した。その結果、FeAl 皮膜表面には Al₂O₃ が形成すること、その成長速度は非常に遅く、非処理材に対しその酸化増量は 1/20 以下にまで大幅に改善されること、約 7800h 以上にわたり安定した耐酸化性を示すことが明らかになった。

第3章では、第2章で実施した酸化試験後の皮膜断面等を詳細に調査し、さらに FeAl 皮膜の有無および合金表面の Al 濃度と酸化特性の関係を調査することでアルミナイジン

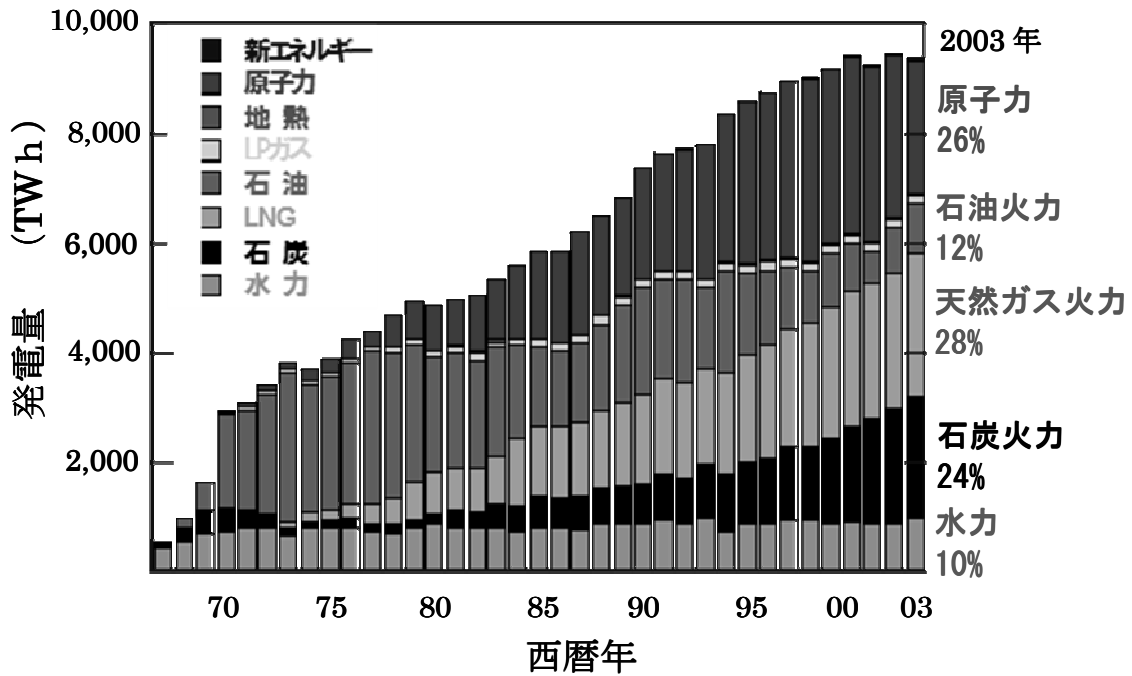
グ処理材の耐水蒸気酸化特性の支配因子について検討した。その結果、8000hに至っても FeAl 皮膜の厚さにほとんど変化はなく、Al 濃度の低下もわずかであること、また FeAl 皮膜が消失しても酸化特性は維持され、Al 濃度が約 11at%まで低下した場合に急激な酸化を開始することから、FeAl 皮膜の有無よりも合金表面の Al 濃度が酸化特性の支配因子であることを示した。

第4章では、本系合金のアルミナイジング処理による Fe-Al 合金皮膜および合金側への Al 拡散層の形成過程を詳細に調査することで、拡散処理中に Fe-Al 二元系平衡状態図上に示される高 Al の FeAl_3 から低 Al の FeAl まで順に形成し変化していくこと、昇温冷却過程および拡散保持時間中の Al 拡散層や合金皮膜の形成過程は Fe と Al の拡散で説明できることが示された。

第5章では、アルミナイジング処理材および非処理材のクリープ試験を実施し、クリープ強度に及ぼすアルミナイジング処理の影響を調査することで、アルミナイジング処理により形成する FeAl 皮膜や合金側に形成する Al 拡散層がクリープ強度に与える影響は少ないこと、アルミナイジング処理時の熱処理の際に、冷却速度が不十分であるために合金母材の固溶化処理が不完全になることでクリープ強度の低下が生じることを明らかにした。

第6章では、第5章で実施した試験前後の試料に対し、表面および断面組織の解析を行うことで、アルミナイジング処理材の表面と内部の変形、損傷挙動を調査した。その結果、FeAl 皮膜表面にはアルミナイジング処理後に既に多数のクラックが存在すること、変形後には初期のクラックが広がる形で皮膜は細かく分裂していくこと、またこのクラックは直ちに合金に到達せず、Al 拡散層で止まる傾向があることを確認した。

第7章では、本研究で得られた成果を総括し、さらに今後の課題と展望を述べる。



(資源エネルギー庁 2005)

Fig. 1-1 Electric power supplies in Japan.

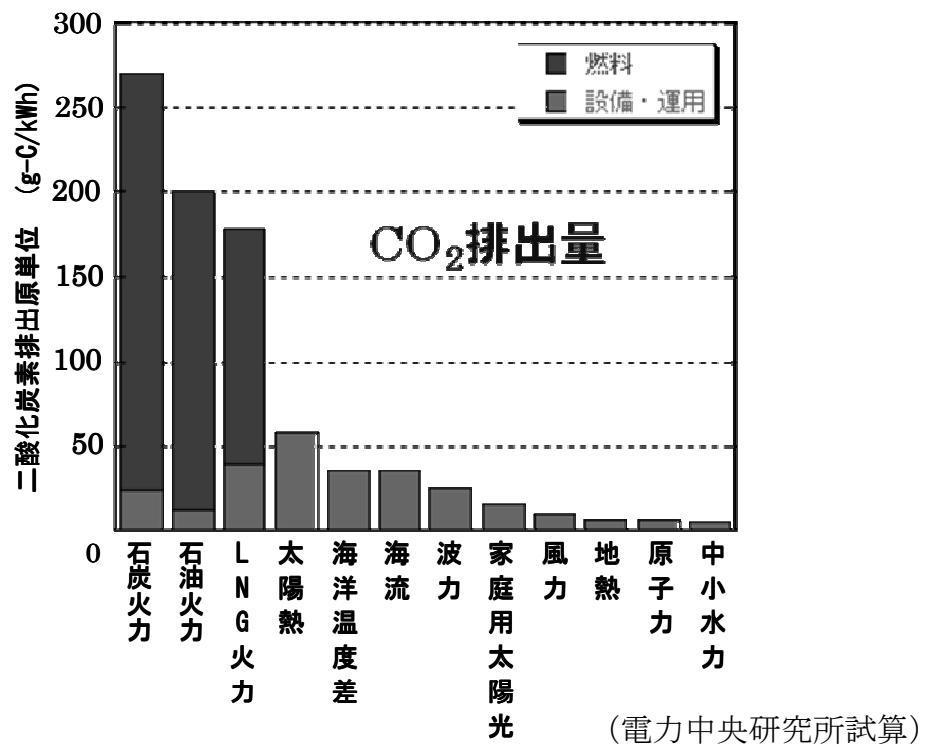


Fig. 1-2 CO₂ emissions of each kinds of electric generation.

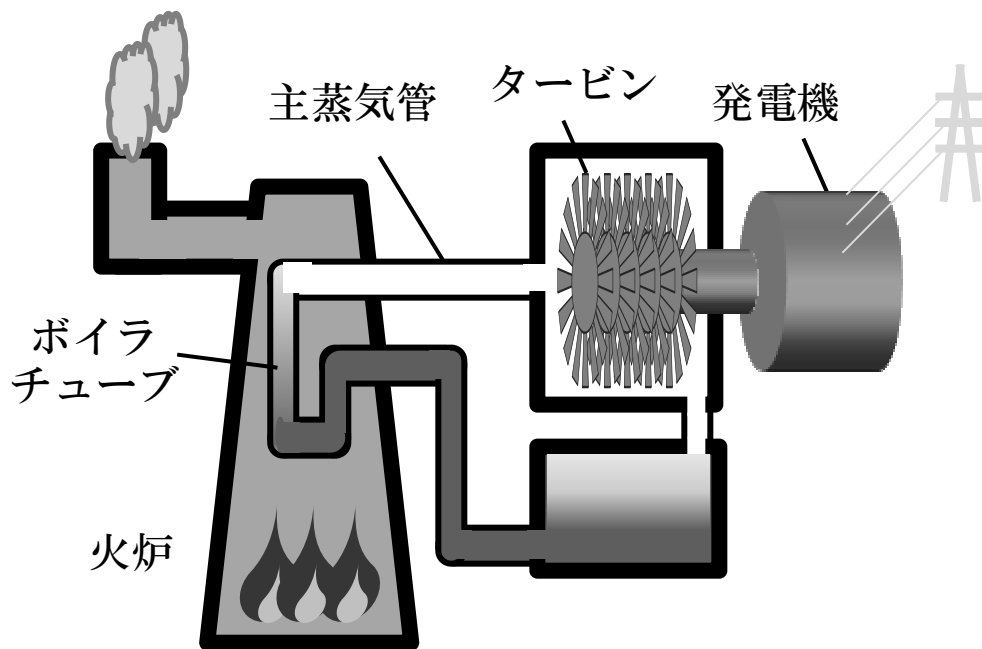
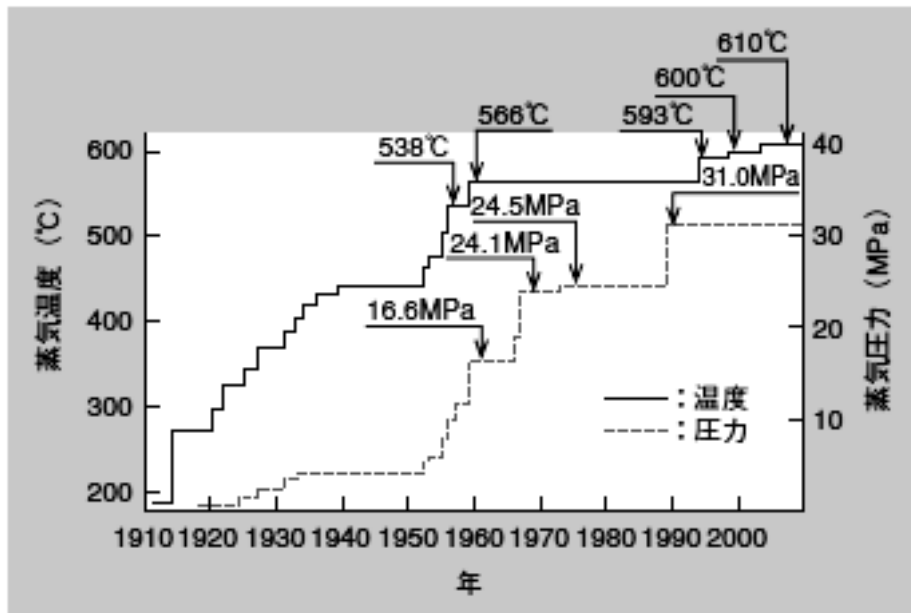


Fig. 1-3 Schematic figure of boiler system.



(三菱重工技報)

Fig. 1-4 Change of the steam condition.

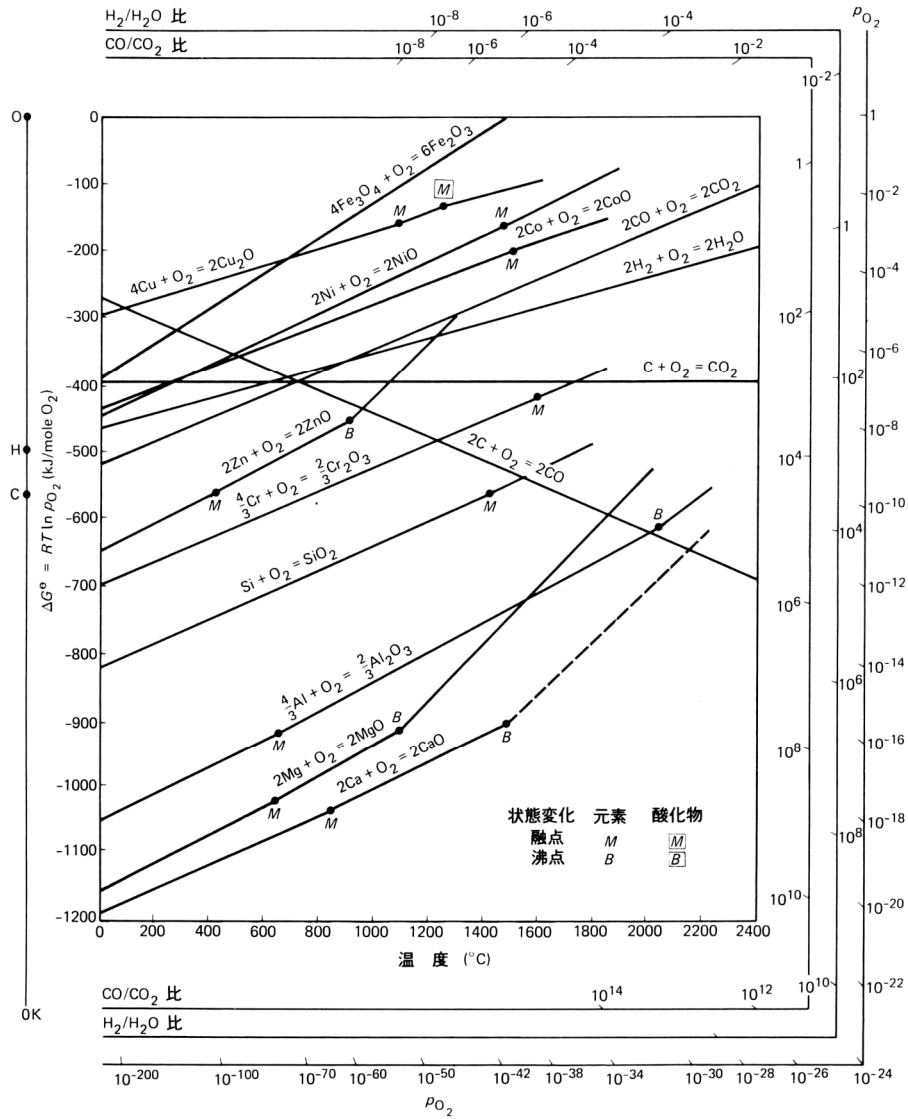


Fig. 1-5 Ellingham diagram of oxides ²³⁾

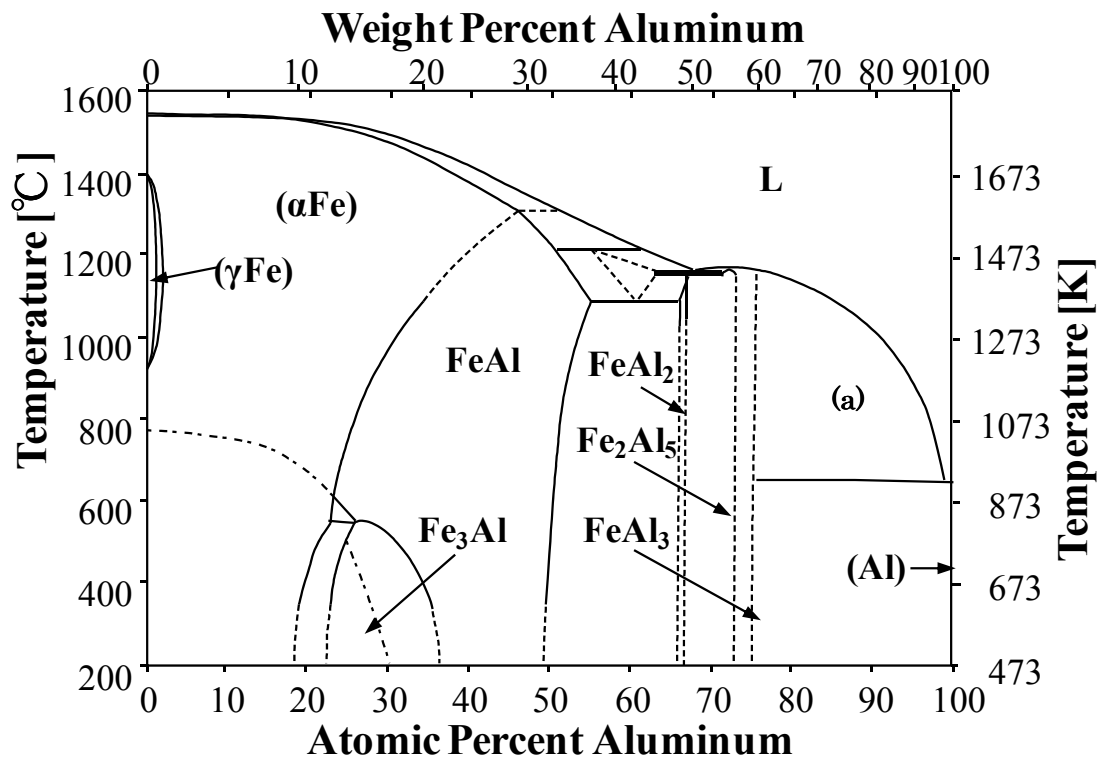


Fig. 1-6 Fe-Al phase diagram

第1章の文献

- [1] 独立行政法人 国立環境研究所 日本国温室効果ガスインベントリ 2009
- [2] 資源エネルギー庁 統計 2005年度
- [3] 電力中央研究所 電中研レビュー, No.44 (2001)
- [4] T. Otsuka, Y. Yamachi, S. Takenaka, M. Ichiryu, H.Momma and S. Takano : The Thermal and Nuclear Power, 57 (2006) 734-758
- [5] 橋本貴雄, 田中良典, 外野雅彦, 平崎大二郎 : 三菱重工技報, 45 (2008) 9-11
- [6] M. Sato, M. Yaguchi, Y. Tanaka, J. Iwasaki, M. Fukuda, E. Saito, H. Nakagawa, A. Shiibashi and S. Izumi: The Thermal and Nuclear Power, 57 (2006) 821-838
- [7] 阿部富士雄 : 日本機械学会 P-SCD 338 石炭利用発電の高効率化技術に関する調査研究分科会 成果報告書 5.2.3, (2004) 40-52
- [8] 阿部富士雄 : 金属, 75 (2005) 7
- [9] J. Iwasaki, A. Shiibashi, S. Takano, T. Sato, H. Okada and F. Abe : The Thermal and Nuclear Power, 58 (2007) 649-655
- [10] 阿部富士雄 : 環境管理, 44 (2008) 986-995
- [11] M. Taneike, F. Abe, K. Sawada : Nature, 424 (2003) 294-296
- [12] 阿部富士雄:物質・材料研究機構 2006年度物質材料研究アウトルック 第3部 第5章 7-1, (2006) 334-339
- [13] 五十嵐正晃 : ふえらむ, 12 (2007) 478-474
- [14] Y. Sawaragi, H. Teranishi, A. Iseda and K. Yoshikawa : Sumitomo Metals, 42 (1990) 260-271
- [15] S. Muneki, M. Igarashi and F. Abe : Tetsu-to-Hagané, 88 (2002) 95-100
- [16] S. Muneki, H. Okada, H. Okubo, M. Igarashi and F. Abe : Mater. Sci. Eng., A406 (2005) 43-49
- [17] 宗木政一, 大久保弘, 九津見啓之, 岡田浩一, 阿部富士雄 : 耐熱金属材料 123 委員会研究報告, 47 (2006) 43-51

- [18] S. Muneki, H. Okubo, F. Abe : Key Engineering Materials, 345-346 (2007) 593-596
- [19] S. Muneki, H. Okubo and F. Abe : Proceedings of ECCC Creep Conference 2009 Zurich, (2009) 985-994
- [20] S. Muneki, H. Okubo and F. Abe : Proceedings of 3rd Symposium on Heat Resistant Steels and Alloys for High Efficiency USC Power Plants 2009, Tsukuba, (2009)
- [21] N. Otsuka: Sumitomo Metals, 44 (1992) 30-41
- [22] K. Honda, T. Maruyama, T. Atake and Y. Saito : Oxidation of Metals, 38 (1992) 347-363
- [23] 西田恵三, 成田敏夫 : 金属の高温酸化入門, 丸善株式会社, (1988) p.18
- [24] K. Nakagawa, Y. Matsunaga, T. Yanagisawa : MATERIALS AT HIGH TEMPERATURES, 18 (2001) 51-56
- [25] K. Nakagawa, Y. Matsunaga, T. Yanagisawa : MATERIALS AT HIGH TEMPERATURES, 20 (2003) 67-73
- [26] J.M. Sarver, J.M. Tanzosh : Proceedings of Fifth International Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, (2007)
- [27] B.A. Pint, J. Leibowitz and J.H. DeVan : Oxidation of Metals, 51 (1999) 181-197
- [28] S.E. Sadique, M.A.H. Mollah, M.M.Ali, M.M.H. Megat and S. Basri : Oxidation of Metals, 54 (2000) 385-400
- [29] V. Rohr, T. Weber, M. Schütze, P.J. Ennis and J. Quadakkers : Proceedings of 8th Liege Conference, 18-20 September 2006, 53-3 (2006) 1543-1552
- [30] A. Agüero, V. Gonzálwz and M. Gutiérrez: Proceedings of BALTICA VII 2007, (2007) a87-97
- [31] A. Agüero, R. Muelas, M. Gutiérrez, R. Van Vulpen, S. Osgerby and J. P. Banks : Surface & Coating Technology, 201 (2007) 6253-6260
- [32] B.A. Pint, Y. Zhang, L.R. Walker, I.G. Wright : Surface & Coatings Technology, 202 (2007) 637-642

- [33] Editor-in-chief, T.B. Massalski; Editors, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak : Binary alloy phase diagrams, (ASM International, 1990)
- [34] 西田恵三, 成田敏夫 : Journal of Japan Institute of Metals, 3 (1971) 269-276
- [35] K. Bouché, F. Barbier and A. Coulet : Materials Science and Engineering, A249 (1998) 167-175
- [36] S. Kobayashi and T. Yakou : Materials Science and Engineering, A338 (2002) 44-53
- [37] T. Yakou, T. Sasaki and S. Kobayashi : Tetsu-to-Hagané, 89 (2003) 1178-1182
- [38] K. Murakami, N. Nishida, K. Osamura, Y. Tomota and T. Suzuki : Acta Materialia, 52 (2004) 2173-2184
- [39] Ch. Christoglou, N. Voudouris and G.N. Angelopoulos : Surface & Coatings Technology, 155 (2002) 51-58
- [40] T. Sasaki and T. Yakou : Surface & Coatings Technology, 201 (2006) 2131-2139
- [41] K. Kamasaki and T. Yakou : Tetsu-to-Hagané, 94 (2008) 28-34
- [42] J.H. Westbrook and R.L. Fleischer : INETRMETALLIC COMPOUNDS. Structural Applications of Intermetallic Compounds. (John Wiley & Sons Ltd, West Sussex, 2000) pp. 206-211
- [43] J. Barcik and K. Stępień : Advances in materials science, 4 (2004) 5-15
- [44] T. Odo, T. Sasaki, T. Yakou, A. Umeda and M. Tomaru : Tetsu-to-Hagané, 95 (2009) 31-36
- [45] H. Miyazaki, H. Tanaka, M. Murata, F. Abe : Journal of Japan Institute of Metals, 66 (2002) 1278-1286