

熱機関の高効率化と高温材料

1976年3月

財 団 法 人

政 策 科 学 研 究 所

Institute for Policy Sciences, Japan

はじめに

これは政策科学研究所の自主研究プロジェクトとして、1974年7月より約1年近く続けられた「熱機関の高効率化と高温材料」研究会の報告書である。

この研究会において、我々は我が国におけるエネルギー総需要の過半を占めている産業用エネルギーの省エネルギー化の推進にあたって、熱機関の効率を改善することが最も肝要な課題であり、その方向としては、より高温において熱機関を作動し得ることが必要であるとの問題意識に立った。とりわけ、現用熱機関の高温化に於る阻害要因のうち、技術開発の上で我が国が最も立ち遅れている耐熱材料に着目し、耐熱材料の開発と省エネルギー化の推進において果す役割り、耐熱材料のより効果的開発のためになすべき施策を明らかにすることに努めた。

このための方法として、我々は典型例のケーススタディにより将来の施策を探る方法を用いた。そのようなケーススタディの対象として、蒸気機関、ガスタービン、耐熱材料の耐食性の問題をとり上げ、今後開発の進むべき方向への討論を重ねた結果をまとめたのがこの報告書である。

第一章では本調査の目的、耐熱材料の開発が省エネルギー施策において占める意義を述べた。

第二章では、現在最も大規模に用いられている熱機関である蒸気機関に関してその現状と高効率化の過程における耐熱材料の役割に関するケーススタディの結果を述べた。

第三章は、現在発展の著しい熱機関として注目されているガスタービンに関するケーススタディのまとめであり、ガスタービンおよびガスタービン用材料に関してその現状と発展の経過、ならびに今後の課題を論じた。

第四章では、耐熱材料に関して上記ケーススタディではカバーし得なかった分野である耐食性の問題に関して現在までの到達点を明かにした。

第五章では、以上のケーススタディの成果をふまえ、日本における高温材料の開発のあ

り方を論じ、今後のあるべき姿勢、施策の提案を行った。

本報告書は現状ならびに進展の経過をあとずけたにとどまり、政策提案についても試論の域を出ていないと云わざるを得ない。しかし、高温材料の開発体制の問題点を整理し、省エネルギー政策の中に位置づけるための第一歩としては位置づけることができよう。

執筆は、第一章を笛木、第二章、第五章を山内、第三章を北沢、第四章を山脇が分担し全体の調整は山内があたった。

なお、我々の討論に参加して下さった東京大学金属工学科藤田教授、我々の研究に終始声援を送られた政策科学研究所 笠井章弘氏、岡川千勝氏に感謝の意を表したい。

「熱機関の高効率化と高温材料」研究グループ

向坊 隆（東京大学工学部工業化学科）

笛木 和雄（ ” 合成化学科）

山内 繁（ ” 工業化学科）

山脇 道夫（ ” 原子力研究総合センター）

北沢 宏一（ ” 合成化学科）

「熱機関の高効率化と高温材料」

目 次

第1章 本調査の目的	1
1.1 省エネルギーの必要性	1
1.2 省エネルギーの推進	2
1.3 本調査の目標	4
第2章 蒸気機関と材料	5
2.1 蒸気機関とその効率	5
(1) ボイラーとその効率	6
(2) タービンとその効率	7
(3) 火力発電所の総合効率	10
2.2 火力発電所における高効率化のたどってきた道	12
(1) 大容量化の過程	12
(2) 蒸気条件の向上	18
2.3 高効率化における材料の問題	20
(1) 大容量化における材料の問題	20
(2) 蒸気条件の高度化と材料の問題	23
2.4 高効率化のために材料に課せられた問題	27
(1) 材料に対する信頼性の確立	27
(2) 高温強度のすぐれた低コスト耐熱鋼の開発	27
(3) 大型軸材の製造技術の確立	28
第3章 ガスタービンと材料	29
3.1 ガスタービン性能向上のポイント	30

3.2	ガスタービン用材料開発の歴史	3.2
(1)	超合金材料発展の歴史	3.2
(2)	発展の可能性のある革新技術	3.6
(3)	熟成期にある技術の評価	3.9
3.3	高温クリープ	4.0
第4章	高温における材料の耐食性	4.3
4.1	高温酸化	4.3
4.2	酸化性気体の種類による影響	4.8
4.3	イオン化合物による腐食	4.9
4.4	バナジウムアタック	5.1
4.5	水蒸気による腐食	5.4
第5章	日本における材料開発のあり方	6.0
5.1	わが国における材料開発の現状	6.1
5.2	材料開発の体制づくりのために	6.3

第1章 本調査の目的

1.1 省エネルギーの必要性

わが国のエネルギー消費は年平均伸び率が世界第一位の12%で、世界の年平均伸び率4.9%を遙かに超え、昭和47年のエネルギー消費量は石油換算で3億2,000万klでアメリカが次いで自由世界第2位を占めるに至っている。このようにエネルギー需要が急増したのは昭和30年以降とられた経済政策、すなわち資本装備率の高い重化学工業を中心に近代化投資を行って労働生産性を向上し、国際競争力を強化するという高度経済成長政策の結果であるが、これを可能としたのは1950年代から60年における低廉な石油の完全供給であった。

しかし1970年代に入ると供給過剰から需給過剰のきざしをみせはじめ、一昨年の石油危機以来、資源・エネルギーをめぐる世界の情勢は一変した。すなわち、僅かの期間に原油価格が一挙に4倍に高騰し、エネルギーの高価格時代に突入した。エネルギーの86%を輸入に依存する我が国はこの余波をまともに受けて、国際収支の悪化、工業製品の価格上昇、需要減退を招き、国際競争力の低下も考えられている。今後わが国としては、資源・エネルギー、環境、立地の制約の枠内でいかにして生活水準を向上し、かつ産業活動を行うべきかという問題の解決を迫られている。エネルギーに関してとるべき方策としては、エネルギー産出国ならびに供給の衝にある国際資本の動きに対応して供給確保に努力すると同時に、受け入れたエネルギーを有効に利用してわが国の産業を発展させ国民の生活向上をはかるということになる。石油危機以前には、経済の高度成長に見合った低価格石油を安定に供給することに重点が置かれ、エネルギーの効率的使用については必ずしもプライオリティが与えられていなかった。安定供給は今後も最も重要であることには変りないが、エネルギーの有効利用あるいは省エネルギーはこれに劣らず重要な課題となってきた。

1.2 省エネルギーの推進

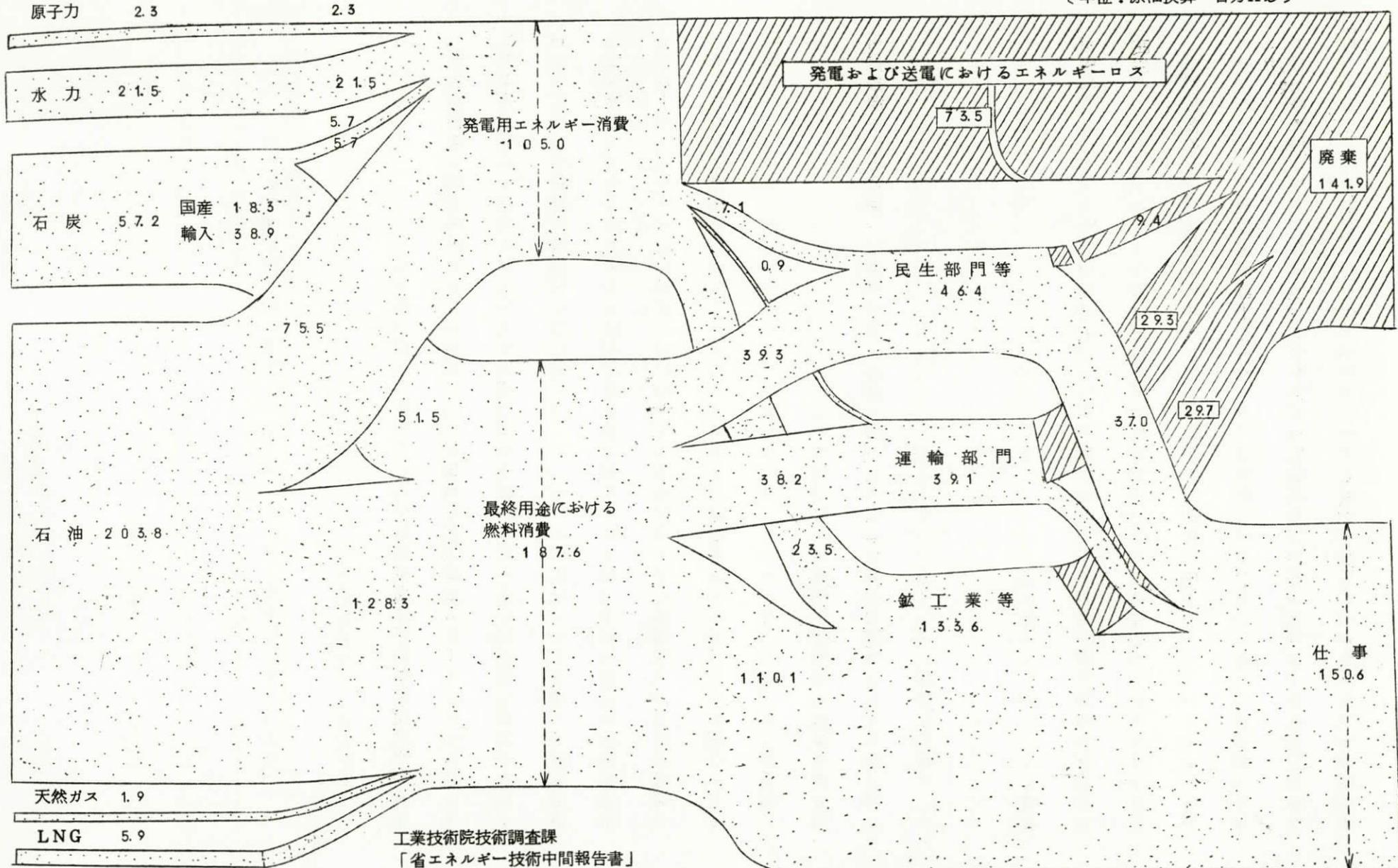
わが国のエネルギー需要を需要部門別にみると、昭和47年度には鉱工業部門58.0%、エネルギー部門7.6%、運輸部門12.8%、農村水産部門2.3%、民生その他部門19.3%で、他の先進国に比して鉱工業部門が高いのが特徴である。生活の高度化につれて民生用エネルギーの消費は高まることは諸外国の例をみても明らかなことであり、この部門でエネルギー消費を抑制することは難かしいと考える。また民生部門の構成比率も大きくないのでたとえある程度の消費抑制が達成されたとしてもその効果はあまり大きくはなく、大きな省エネルギー効果を期待できるのは産業部門であろう。

我が国の産業構造は、重化学工業の中でも中間財生産の高いことが特徴であるといわれている。このことは資源・エネルギー、多消費型、公害多発型を意味する。若しエネルギー投入量にある枠が与えられ、民生用のエネルギー需要が増加するとすれば、産業用エネルギーの量はかなり制限されたものとなり、従来のエネルギー多消費型の産業構造を続ける限り、極めて低い経済成長しか期待できない。これを本質的に解決するにはエネルギー多消費の中間財生産型産業のウエイトを減らし、単位エネルギー消費当り付加価値生産性の高い産業のウエイトを高めるような産業構造の転換が先ず第一に必要である。

次はエネルギー消費各部門における省エネルギー化の推進である。図1はわが国におけるエネルギーの供給から消費に至るエネルギー・フロー図であるが、これをみると投入エネルギーの約50%が実際に使われることなく廃棄されていることがわかる。特に電力部門においては廃熱は極めて大きく全エネルギー消費量の25%にも達しており、また電力用として投入されたエネルギー量に対する比率としても70%の高い比率になっている。より変換効率の高い新発電方式の開発を必要とする所以である。電力部門について廃熱が大きく、また投入エネルギー量に対する比率も高いのが運輸部門である。これは自家用車が急激に普及し、単位エネルギー消費当りの輸送量が低下したことが主原因で、単に便利性、快適

図1-1 わが国のエネルギーの供給・消費フローチャート¹⁾

[単位:原油換算 百万Kℓ]



工業技術院技術調査課
「省エネルギー技術中間報告書」

昭和49年7月

性を追求するのみでなく効率的な交通システムを確立することが必要であるといえよう。産業部門の廃熱は総量においては運輸部門に匹敵するが、投入エネルギー量に対する比率は比較的小さく約23%である。旧設備の省エネルギー型新鋭設備によるリプレイス、省エネルギープロセス、機器の開発、工場におけるエネルギーの総合的・多角的利用、省エネルギー管理法の強化などによって更に有効利用度を高めるべきであろう。民生用については今後消費が増大することが予想されるが、節度あるエネルギーの使用が望まれる。

1.3 本調査の目標

省エネルギーの課題は多岐にわたるが、図1にみられるように、電力部門の効率向上は今後とも大きな課題であることには変りない。

我が国の発電設備容量の72%、発電電力量の76%が火力発電であるから、発電効率向上の鍵は火力発電とくに熱機関の効率向上にあるといえる。熱効率の向上は大型化と高温化によって達成されるものであるから、こうした要求に応える材料が得られるか否かが重要な問題となる。従って本調査は熱効率向上における材料の役割及び高温材料開発の現状と将来を中心に行うこととした。第2章には火力発電の発電効率の向上とそれに伴う材料の開発について述べ、第3章には高温ガスタービン発電との関連からガスタービンとガスタービン材料開発の歴史ならびに発展の可能性ある材料の展望を記す。第4章では高温材料の各種雰囲気における腐食の問題を論ずる。

文 献

- 1 工業技術院技術調査課「省エネルギー技術中間報告書」昭和49年7月

第2章 蒸気機関の効率と材料

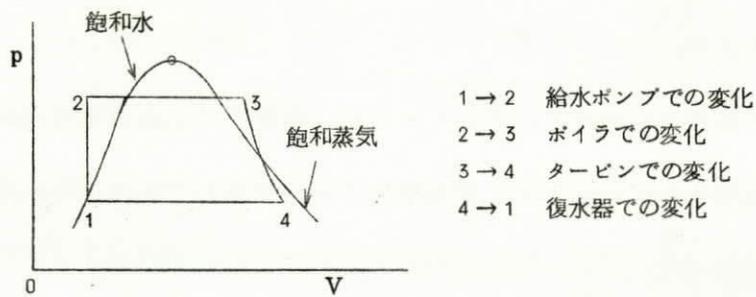
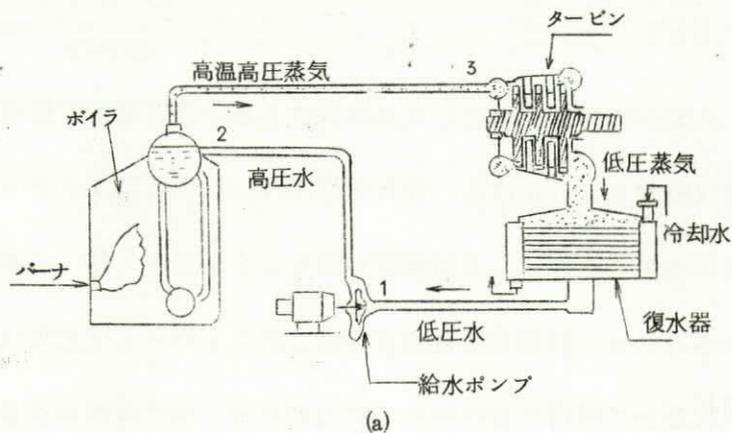
本章においては、人類が最初に実用化した熱機関であり、現在最も大規模に利用されている熱機関である蒸気機関をとりあげる。我々が現用熱機関に関するケーススタディの対象として蒸気機関に着目したのは、蒸気機関が現在最も主要な大量エネルギー変換装置として重要であるのみならず、技術的にはほぼ完成されたものとして把握することができ、かつ、その高効率化において材料の高性能化、材料の処理、加工技術の進歩に負うところが大きいところによる。

蒸気機関は現在各種の形態で利用されているが、本節では、火力発電用蒸気タービンについて、その高効率化の跡をたどり、高効率化において果してきた材料の高性能化をあとずける。

2.1 蒸気機関とその効率

蒸気機関は、蒸気発生装置すなわちボイラーと、高温高圧蒸気を回転仕事に変換するタービンとより成る。作動流体である水の移動を図示すれば図2-1¹⁾のようになっている。このような蒸気サイクルの特色は、作動流体がサイクルの途中において相変化を行うために、大きい仕事量を得ることができ、圧縮工程において加える仕事小さくすむ点にある。

蒸気機関のサイクルとしての利点を補完するための数々の改良が加えられてきた。復水器の発明はその代表的なものであるが、その他にも数多くの改良が加えられ、現在のような効率の蒸気機関へと発展してきた。本節では、蒸気機関の効果を定めている諸要因をボイラー、タービンの夫々について検討し、最後に、発電機をも含めた全効率を検討することとする。



- 1 → 2 給水ポンプでの変化
- 2 → 3 ボイラでの変化
- 3 → 4 タービンでの変化
- 4 → 1 復水器での変化

図 2.1 蒸気サイクル

(1) ボイラとその効率

大容量の蒸気発生用ボイラとしては、水管式ボイラが主として用いられておりそのボイラ効率は92%程度にも達しているものがある。表2.1に代表的なボイラの効率を示すが、構造の簡単な立てボイラ等に比して、大型の水管式ボイラの性能が隔段に向上しているのを見ることができる。

このような大容量水管ボイラにおいては蒸発用水管，過熱器，再熱器は燃焼ガスよりの直接の放射伝熱を利用できる構造となっており，従ってこれらの管が最も苛酷な条件の下にさらされることとなる。

水の加熱は，抽出蒸気を利用した給水加熱器，ボイラ中の節炭器によってほぼ飽和

表 2.1 . 各種ボイラの性能

	最高使用圧力 (kg/cm^2)	伝熱面熱発率 ($kg/m^2 \cdot hr$)	効率(%)
立てボイラ	8.5	8~14	45~60
煙管ボイラ	10	25~35	55~75
水管ボイラ	80	35~75	80~91
大型水管ボイラ	350	40~200	85~92

温度の水となり、火炉のまわりの水管中で沸騰し、蒸気が過熱器に入るようになっている。

このようなボイラにおける損失は主として不完全燃焼による損失、排ガス熱による損失および放射熱損失等より成っているが、大容量の水管式ボイラーにおいては排ガス熱による損失を極力小さくするために節炭器、空気予熱器等の効率を向上させることにより、排ガスの温度を下げボイラーの総合効率が90%を越えることに成功している。

(2) タービンとその効率

理想的な蒸気機関は、模式的に図2-1のように示されるが、効率を考えるとときには図2-2に示したようなエンタルピー、エントロピー線図で考えるのが便利である。

この図において点線は飽和水蒸気の線である。常温の水(1)は断熱的に圧縮されて加圧

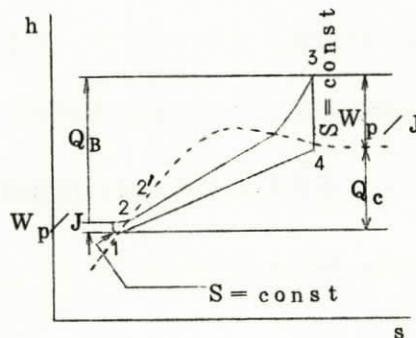


図 2-2 エンタルピー—エントロピー線図

水(2)となり、ボイラ中で加熱され、過熱蒸気(3)となる。過熱蒸気はタービン中にて断熱膨張を行い、仕事をして(4)の状態となり、復水器中で熱を放出して(1)の状態にもどる。夫々の過程でのエネルギーのバランスは夫々の点の間でのエンタルピーの差としてあらわされ、 $Q_B = h_3 - h_2$ の熱をボイラで受けとり、 $W = h_3 - h_4$ だけの仕事をしているのであるから、圧縮器における仕事を無視すれば、このサイクルの効率としては

$$\eta_R = \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h_2} \approx \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h_1}$$

となる。ここで h_1 はあまり変化しないので、効率を上げるためには h_3 を大きく、 h_4 を小さくすれば良いこととなる。すなわち、タービン入口の蒸気圧力、温度を大きくし、復水器における圧力を小さくすれば良いこととなる。しかし、復水器における圧力は、復水器を冷却するための冷却水の水温によって定まってしまうので、結局タービン入口における蒸気圧力、温度を上げることが熱効率を上げるための取り得る手段となる。

復水器における排圧を 0.05 kg/cm^2 (38 mmHg 、復水温度は 33°C)としたときのランキン効率の温度、圧力に依存する様子を図2-3に示す。このように入口蒸気の圧力、温度を上げれば効率は向上するが、ボイラにおける過熱器、タービン高圧部における翼材の強度によって温度、圧力は制限されることとなる。現在我が国で用いられている蒸気機関においては入口温度 $540 \sim 570^\circ\text{C}$ 程度である。

このように高温部における材料強度によって理論効率が制約を受けるのは一般に熱機関の効率における最大の問題点であるが、サイクル自身の構造を改良することによる高効率化もはかられてきている。現在、用いられているサイクルの改良に、再生サイクル、再熱サイクルがある。

再生サイクルはタービン内で膨脹途中の蒸気を一部取り出し、抽気蒸気を給水加熱

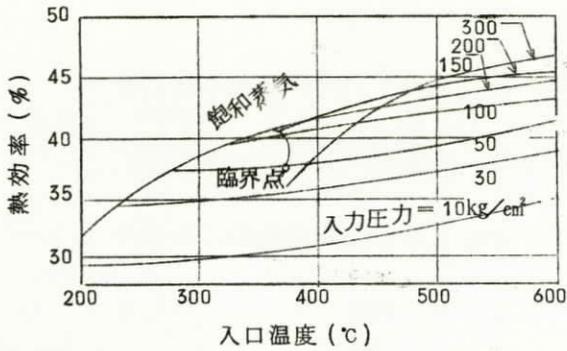


図 2-3 ランキンサイクルの熱効率 (入口状態の影響, 排圧 0.05 kg/cm²)

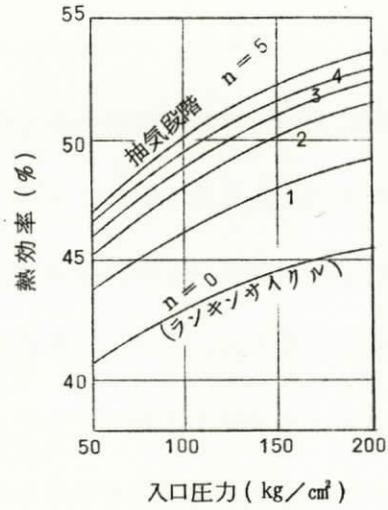


図 2-4 再生サイクルの熱効率 (入口温度 550°C, 排圧 0.05 kg/cm²)

器に供給して給水ポンプよりの低温の給水を加熱しようとするものであって、蒸気のエネルギーを有効に利用するとともに、タービンの低圧部に供給される蒸気量を減らすこととなって、低圧タービン翼の強度負担を減らせる利点がある。抽気段数を増やしたときの再生サイクルの熱効率の計算例を図 2-4 に示す。段数を増やせば効率は改善されるが実用上は 5~8 段程度が用いられる。

再熱サイクルは、タービン中で膨脹して中圧低温となった蒸気を再びボイラーに返し、再熱器において加熱し、中圧高温の蒸気として低圧タービンに従って仕事させようとするものであって復水器より放出する熱量を相対的に小さくし、効率を向上させることができる。入口温度 500°C, 600°C のときと再熱温度を夫々 500°C, 600°C としたときの熱

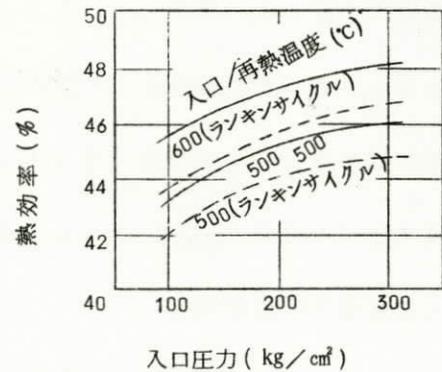


図 2-5 再熱サイクルの熱効率 (排圧 0.05 kg/cm²)

効率の向上の様子を図 2-5 に示す。

再熱あるいは再生サイクルの採用はタービン入口蒸気条件が材料強度によって規制された状況において理論効率を高めるためになされた努力であり、両者の組み合わせの仕方とサイクル条件によってタービンとしての理論効率（ランキン効率， η_R ）が定まり、図 2-1 に示した単純な形式における 0.35 程度より、大容量機関における 0.55 程度の値をとる。一方、高熱源温度を 550 °C、低熱源温度を 30 °C としたときのカルノー効率は 63% であるので、現在の進歩した蒸気タービンのサイクルはかなりカルノーサイクルに近づいてきたといえよう。

一方、実際のタービンにおいては各種の損失があるためランキン効率で運転することは不可能である。これらの損失は、タービン翼とタービン軸、車室との間のすき間による漏れによる損失、蒸気中の水滴が羽根に当たってのブレーキ作用による湿り損失、羽根車の回転による回転損失等の内部損失と、タービンの外部にエネルギーの散逸することによる外部損失とよりなる。

内部損失はタービンの設計、工作精度等によって定まってしまうが、内部損失を差引いたタービンの内部効率は通常 0.83 ~ 0.88 程度である。外部損失は蒸気の外部への漏え、放熱、の他に機械損失があり、外部損失の大部分を機械損失が占めている。これは軸受摩擦損失、油ポンプや调速機の駆動に要する動力等による損失であって、回転数が一定であれば負荷にはほとんど依存しない。このためタービン出力を大きくすることによって外部損失を相対的に小さくすることができる。外部損失はタービンの内部仕事の 1 ~ 2% 程度であるので、タービンにおいて利用し得るエネルギーに対するタービン効率 η_T は 85% 程度となる。

(3) 火力発電所の総合効率

上に述べた蒸気タービンに発電機を組み合わせた火力発電所の総合効率は、ボイラ効率 η_B 、タービン効率 η_T 、ランキン効率 η_R の積と、発電機効率 η_G の積とな

る。 η_G は97~99%程度であるが、ボイラ効率 η_B は90%程度、タービン効率 η_T は85%程度、ランキン効率 η_R は35~55%程度であるので、総合効率としては26~40%程度となる。

火力発電所におけるエネルギー収支のデータ例を図2-6に示すが、総合効率38.6%のこの発電所における最大のエネルギー損失は復水器損失である。この復水器損失

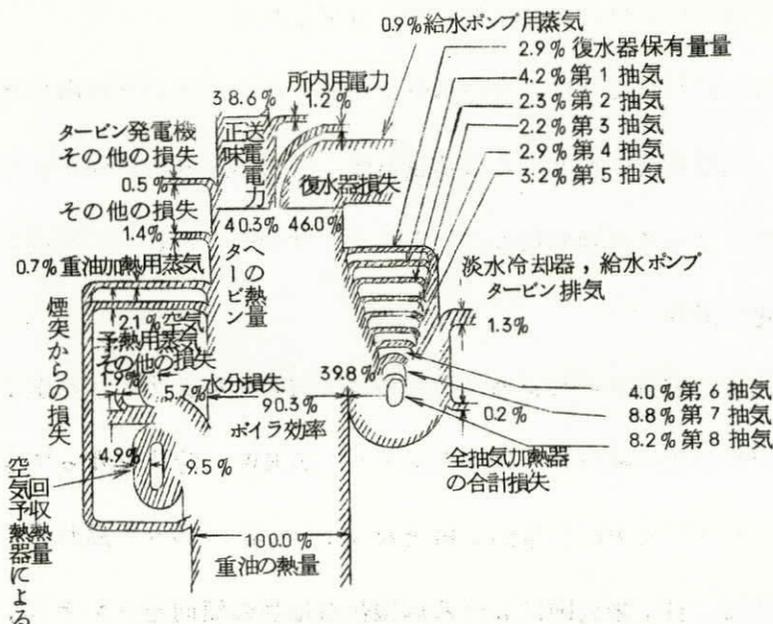


図2.6 原動所熱勘定の一例(重油専焼)
(東電横須賀火力発電所 350,000kW)

は発電所における熱公害——温廃水——をもたらすものであり、エネルギーの有効利用の面からみても小さい方が望ましいわけであるが、これは他方からみれば蒸気タービンが熱機関である限り避けることのできない低熱源への排熱であり、復水器損失を相対的に小さくするためには結局はランキン効率を大きくする以外に方策はない。ランキン効率の向上のためには、既に述べたように同一サイクル仕様の場合には入口蒸気温度、圧力を上げる以外に方法はない。

一方、ボイラー、タービンよりの損失の大部分は煙道よりの排熱、圧縮機の動力等による機械損失より成っているが、これらの損失はタービン容量にあまり大きく依存

せず、大容量化によって相対的に減少する性格をもっており、単機容量の増大によって効率を大きくすることができる。大容量化はその他にも運転人員の合理化、発電所用地の減少、ピーク時負荷に対応するための系統容量の増大等のメリットがあるため第二次大戦後特に著しく大容量化がはかられ、現在に至っている。

2-2 火力発電所における高効率化のたどってきた道

前節で明らかにしたように現在の蒸気タービンによる火力発電所の燃料効率を向上させる方策は、単機容量の増大、入口蒸気温度、圧力の上昇の二つがある。本節では、この二つの方策によって高効率化のはかられてきた過程をたどってみることとする。

(1) 大容量化の過程

戦後わが国の蒸気タービンの単機容量は5万KW程度であったが、戦後の技術革新とともに大容量化が進行し、単機容量100万KWの時代になってきている。米国においては、約8年ごとに容量が2倍となり、わが国は約5年遅れて追っかけているのが現状である。日・米両国における単機容量増加の傾向をタンデム、クロスコンパウンド機別に示したものが図2-7である。

注 タンデムおよびクロスコンパウンド

8万KW級以上の蒸気タービンでは高圧、中圧、低圧等2個以上の車室に分割して仕事をさせる。車室を据えつける配置の仕方のうち代表的なものがタンデムコンパウンドおよびクロスコンパウンド方式であって、タンデムコンパウンド方式では各車室を一直線に配列したものであり、各車室のタービン軸は一直線上にある。クロスコンパウンド方式においては、車室は横に配列されており、タービン軸は互に平行となっている。

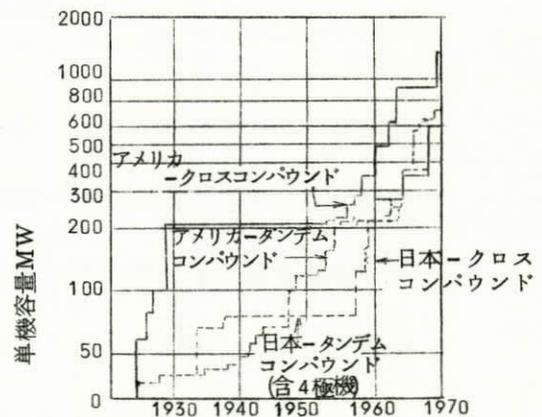


図2-7 わが国およびアメリカにおける単機容量増加の傾向

大容量化は既に述べたように燃料効率の向上とスケールメリットを目ざしている。燃料効率，スケールメリットの大容量化による向上の例を図2-8，2-9に示す。

図2-8は出力あたりの設備コストを20万KWを1として試算したものである。

また，図2-9はKWhあたりの正味熱消費率の実測値を各プラントの単機容量の依存性として示したものである。いずれの場合においても，100万KWクラスの発電機においては，20万KWクラスのものに比して設備コスト，熱消費率共に20～30%程度向上していることがわかる。

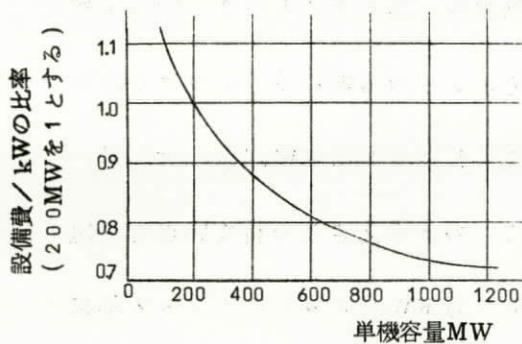


図2-8 単機容量とkWあたりの発電所設備費の関係

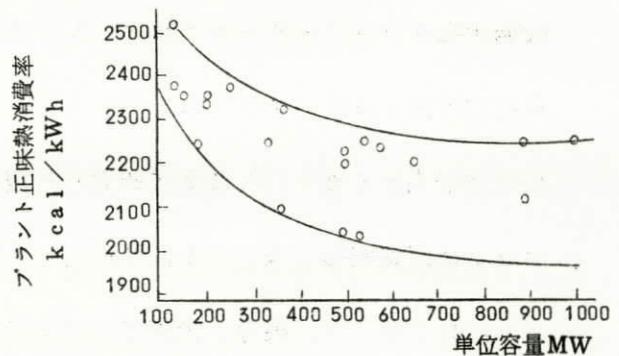


図2-9 単機容量とプラント正味熱消費率の実測例⁽¹⁾

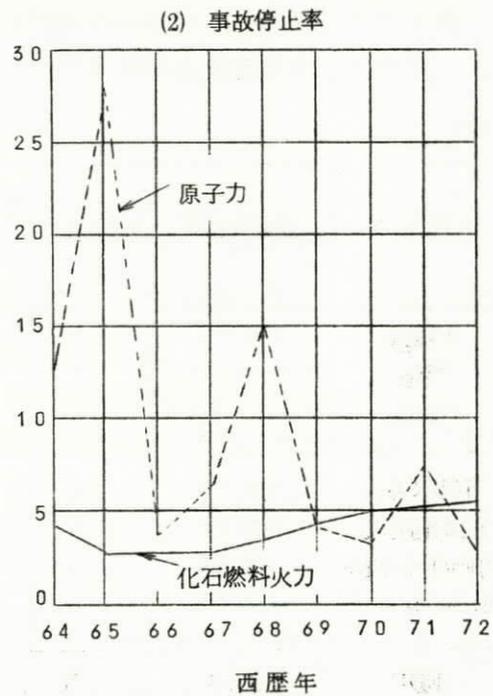
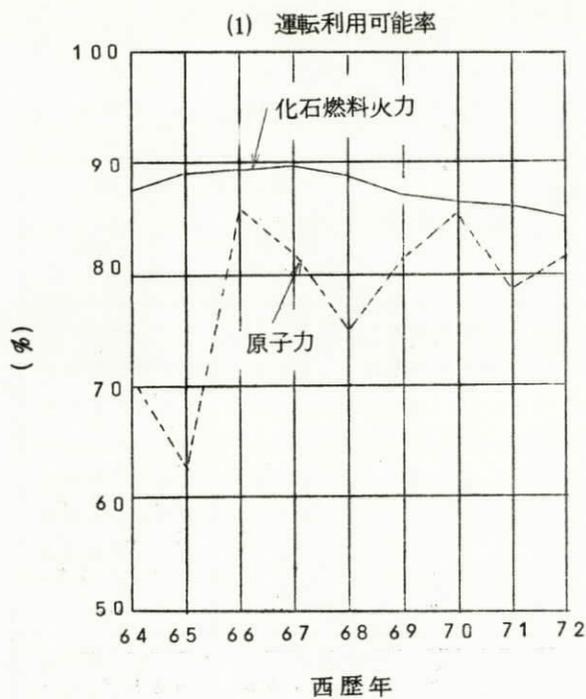
しかし一方では大容量化は別のデメリットをもたらす，それは端的には事故停止率となってあらわれる。発電所における事故の多数発生は，1950年代の米国において単機容量増加の初期に先ず見られた。すなわち，タービン軸の破壊事故が相次いだのである。タービンおよび発電機軸は大容量化とともに大型のものをを用いざるを得ないが，それだけ材料にとっては苛酷な条件にさらされることとなる。このため大がかりな調査研究が行われ，材料の破壊に対する理解が進み，現在の製造方法，検査方法への飛躍的な発展の基礎を作った。

50年代における軸材の破壊事故以来，これに比すべき連続破壊事故の発生はみられていないが，火力発電所における事故停止率は着実に上昇している。図2-10に1964～72年間の米国における事故停止率，運転利用可能率の推移を示すが，火

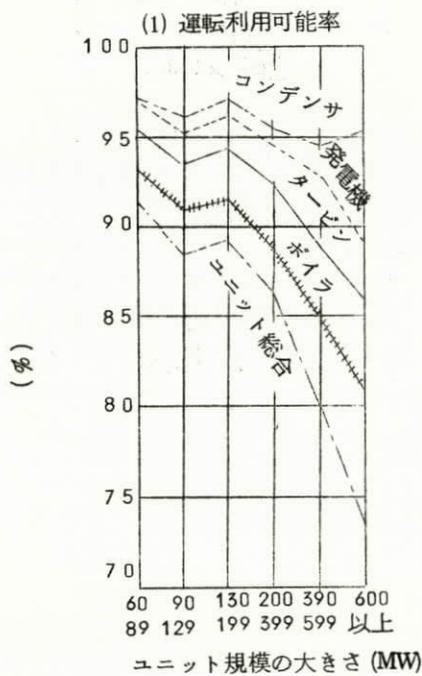
力発電所における事故停止率は1972年には1964年の2倍程度にまで増加している。同期内の事故停止率を単機容量および事故発生場所別に示すと図2-11のようになっている。これより、60万KW以上の大容量ユニットにおける事故停止率は20万KW未満のユニットに比して著しく大きくなっており、近年における事故停止率の増加はこれら大容量ユニットの稼動開始によるところが大きいと思われる。

大容量ユニットにおける事故停止率の大きい事は、大容量となる程コンポーネントの数が増化しコンポーネントあたりの事故発生率が一定であれば、ユニットあたりの事故発生率がコンポーネントの数に対してほぼ指数函数的に増大するという一般的な確率論的要因も作用してはいると考えられるが、他方、20万KW以下のクラスでは長期の運転実績もあり、ほぼ既に確立した技術と考えられ、60万KW以上の大容量ユニットは運転実績も未だ少く、技術的にも未完成のものと考えざるを得ない点も考慮する必要がある。実際、米国における最初の100万KWユニットは1966年に運開後、事故続きであり、次いで運開されたTVAの113万KWユニットもトラブル続きのため最大出力が出せないという事態が続いている状況である。

このため、米国では130万KW以上のユニットの発注は当分の間見合わせる事となっており、戦後一貫して続けられてきた8年間に2倍の割の大容量化のペースが鈍化しているのが現状である。



2-10図 経年的に見た事故停止率および利用可能率の推移
(米国 EEIの1964年~1972年の実績)



2-11図 火力ユニット規模別に見た事故停止率および利用可能率

表 2 - 3 ヨーロッパ諸国における大容量汽力発電ユニットの建設状況
(在来火力のみ)

(1970~1977年運転開始, 500MW以上)

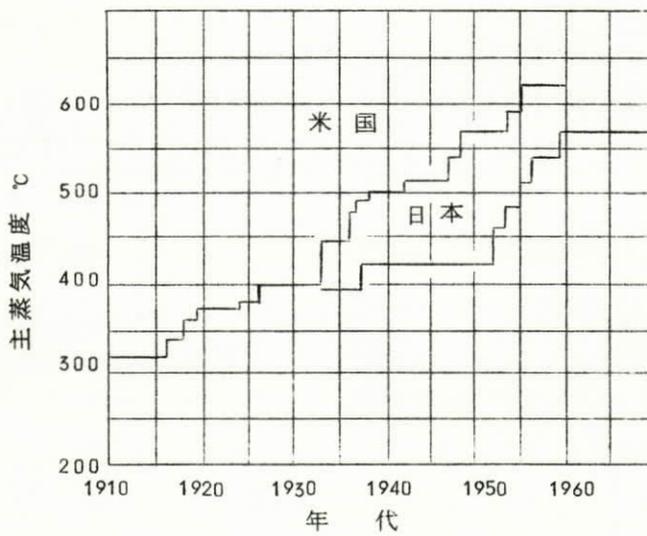
国名	事業者名	運転開始年	ユニット数	ユニット容量 (MW)	燃料種別	蒸気条件	
						気圧 (kg/cm ²)	気温 (°C)
西ドイツ	IIEW	1973	1	515	天然・ガス
	RWE	1973~75	7	600	褐炭・天然ガス	166	525/525
	VEBA	1974~75	2	680	重油	250	535/540
スペイン	HIDROLA	1973	2	541	重油	183	540/540
	IBERDURO	1973	1	541	"	177	538/538
	SEVILLANA	1975	1	533	"	162	540/540
	Term, Besos	1977	1	500	"
フランス	EDF	1970~75	5	600	"	163	565/565
	EDF	1976~77	2	700	"	163	540/540
イタリア	ENEL	1977	3	660	"	247	538/538
オランダ	R' dam	1975~77	3	500	天然ガス・重油	175	535/535
	EGD	1977	1	600	天然ガス	188	540/540
	PLEM	1977	1	600	天然ガス・重油	245	540/540
英国	CEGB	1970~	26	500	石炭・重油	162	566/566
	CEGB	1970~72	4	600	石炭	165	566/566
	CEGB	1972~76	8	660	石炭・重油	163	538/538
ソ連	電力・電化省	1973	1	500	石炭	240	560/565
	電力・電化省	1973	1	800	石炭・天然ガス	240	546/565
	電力・電化省	1977	1	1200	重油・天然ガス	240	560/540

表 2-4 主要国の火力発電の蒸気条件

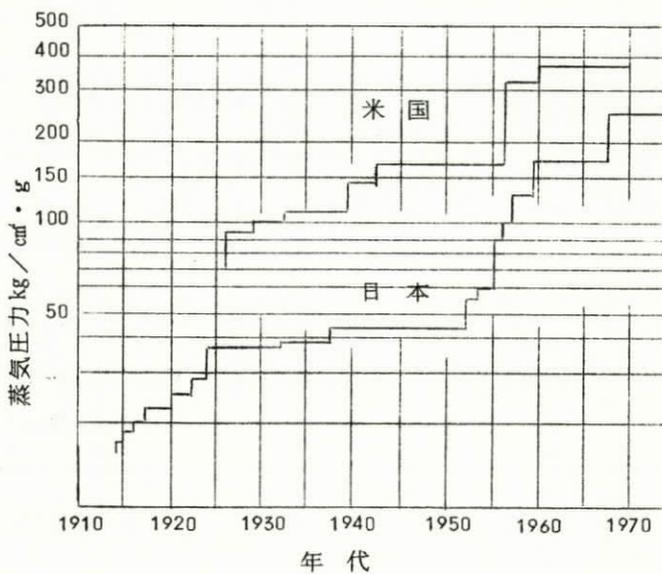
1. 米 国	
① 3,500ポンド/平方インチ	1,000 °F 再熱 1,025 °F, 1,050 °F
② 5,000ポンド/平方インチ	1,200 °F 再熱 1,050 °F, 1,050 °F
③ 2,400ポンド/平方インチ	1,050 °F 再熱 1,000 °F
2. 英 国	
① 2,300ポンド/平方インチ	566/566 °C
② 1,500ポンド/平方インチ	538/538 °C
3. 日 本	
① 169 kg/cm ²	538/566 °C
② 246 "	538/552/566 °C
③ 246 "	538/566 °C
4. イタリア	
① 3,500ポンド/平方インチ	1,000/1,050 °F
② 2,400 "	1,050/1,000 °F
5. フランス	
① 163バール(166 kg/cm ²)	565/565 °C(600MW)
② 163バール(")	540/540 °C(700MW)
6. 西ドイツ	
① 249 kg/cm ²	520/530/530 °C
② 300 "	555/565 °C
③ 180 "	525/525 °C
7. ソ 連	
① 130 kg/cm ²	565/565 °C(150~300MW)
② 240 "	560/565 °C(300~500MW)
③ 240 "	540/565 °C(800MW)

(2) 蒸気条件の向上

日米両国における入口蒸気温度、圧力の推移を図2-12, 13に示す。図2-12より分るように蒸気温度は米国では1930年代に入って400℃より急速に上昇をはじめ、1947年頃570℃に達している。一方、我が国においては1952年頃までは425℃であったものがそれ以後米国よりの技術導入により急速に蒸気温度が上昇し、1960年代に入って現在の最高温度566℃となっている。



2-12図 日本および米国における主蒸気温度の変遷



2-13図 日本および米国における主蒸気圧力の変遷

蒸気圧力の上昇においては、米国よりの技術導入によって1960年頃までに170 kg/cm²程度に上昇し、次いで超臨界圧ユニット、246 kg/cm²へと増大していることがわかる。

このように我が国に於ける蒸気条件の向上の過程における特徴は、1950年代における蒸気温度の急速な上昇の後、1960年以來566℃以上のユニットが建設されておらず、今後の方向としても蒸気温度の上昇によるよりも超臨界圧ユニット、ガスタービンとの複合サイクルによって高効率化を図ろうとしている。一方、欧米においては600℃以上の蒸気温度をもつユニットが建設されているが、これらは建設費が高くなりすぎるため、現行の主力機種および将来の建設計画における主力機種としては表2-2、2-3に示したように570℃以下の蒸気条件が用いられている。

一般に蒸気温度の28℃の上昇に対して発電効率は0.5～0.6%上昇するに拘らず、しかも建設そのものが技術的には可能であるに拘らず主力機の蒸気温度が570℃を越えていないのは、材料上の制約によるものである。すなわち、現在用いられているフェライト系Cr-Mo-V鋼の最高使用温度が580℃であるため、蒸気温度としては570℃以下に抑えざるを得ない。もちろん、18-8ステンレス鋼をベースとしたオーステナイト系耐熱鋼を採用すれば技術的に600℃以上の蒸気温度を実現することが可能である。しかし、タービン製作費中の材料費は55%に達しておりその70%が特殊鋼が占めているのが現状である。即ち、タービン製造原価の35%以上を占めている特殊鋼のにかかるコストを現行の数倍にも達するオーステナイト系に転換した際のコスト上昇は、燃料効率の上昇によっても補われないのが現状である。

以上、大容量化、蒸気条件の向上の二つの面より高効率化の現状を概観した。いずれの面においても、第二次大戦後の技術革新によって推進されてきた巨大ユニット化高蒸気条件化が材料強度の壁に突き当たり、伸び率が鈍化する段階にさしかかっているといえる。超臨界圧、複合サイクル等の手段はこのような状況における一つの改良策

であると位置づけることができよう。

しかし、より高効率化を求め、また安定した操業を確保するためには、新しい経済性ある材料の開発と共に現用材料の高性能化がはかられる必要があるろう。

2-3 高効率化における材料の問題

既に言及したように高効率化の過程は材料の高性能化への過程であり、その過程において発生したトラブルの克服を通じて耐熱材料自身大いに進歩したと云える。本節においては、高効率化の過程において問題とされた材料の諸問題を明らかにし、現在、壁に突き当たっている高効率化における材料の問題を明らかにしたい。

(1) 大容量化における材料の問題

現在までの大容量化の過程において最も重要な経験は、既に述べた1953～56における米国でのタービン軸、発電機軸の破壊事故である。この期間の破壊事故は、タービン軸2本、発電機軸3本であるが、これらすべてが材料強度上は安全である筈の条件下に急激な破壊が発生するという特徴を示した。

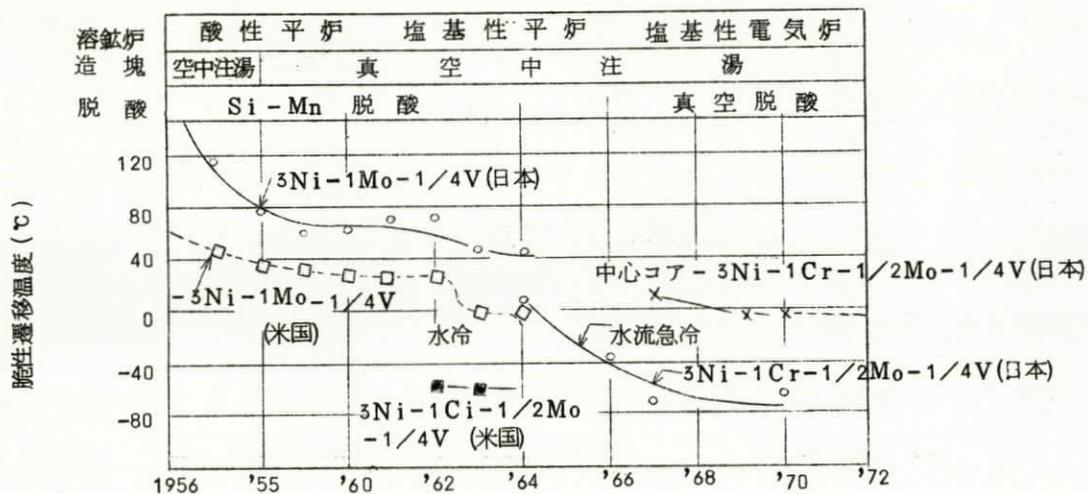
同様な事故を防止するためにASTM、メーカーよりなる大がかりな研究が組織され、当時軸材として用いられていた1Cr-1Mo-1/4V鋼、3.5Ni-1Mo-1/4V鋼、3.5Ni-1Cr-1Mo-1/4V鋼について徹底的な試験研究が行われた。その結果、タービン軸の破壊は切欠きによる応力集中が原因であり常温における破壊は非金属介在物の存在によって脆性遷移温度が高くなっていた事に帰せられ、これらの鋼材の材質に依るものではないことが明らかにされた。

この事件以来、タービン材料をはじめ高性能を要求される材料の製造において非金属介在物を除去した清浄な材料の使用、加工仕上げにおける切り欠きの除去等の重要性が再認識されるに至り、真空中注湯、真空脱酸、真空脱炭、真EVR、ESR等清浄鋼材生産技術の進歩を促すこととなった。軸材の組成としては1950年代に用い

られたと同じものが今日でも用いられているが、清浄度、健全度において大きく進歩しているのである。

軸材の性能が製造技術の進歩によって向上してきた例として低圧タービン軸材の脆性遷移温度の低下の様子を図2-14に示す。

タービン材料の清浄度の向上には、上記製造技術の進歩の他に品質検査技術の進歩

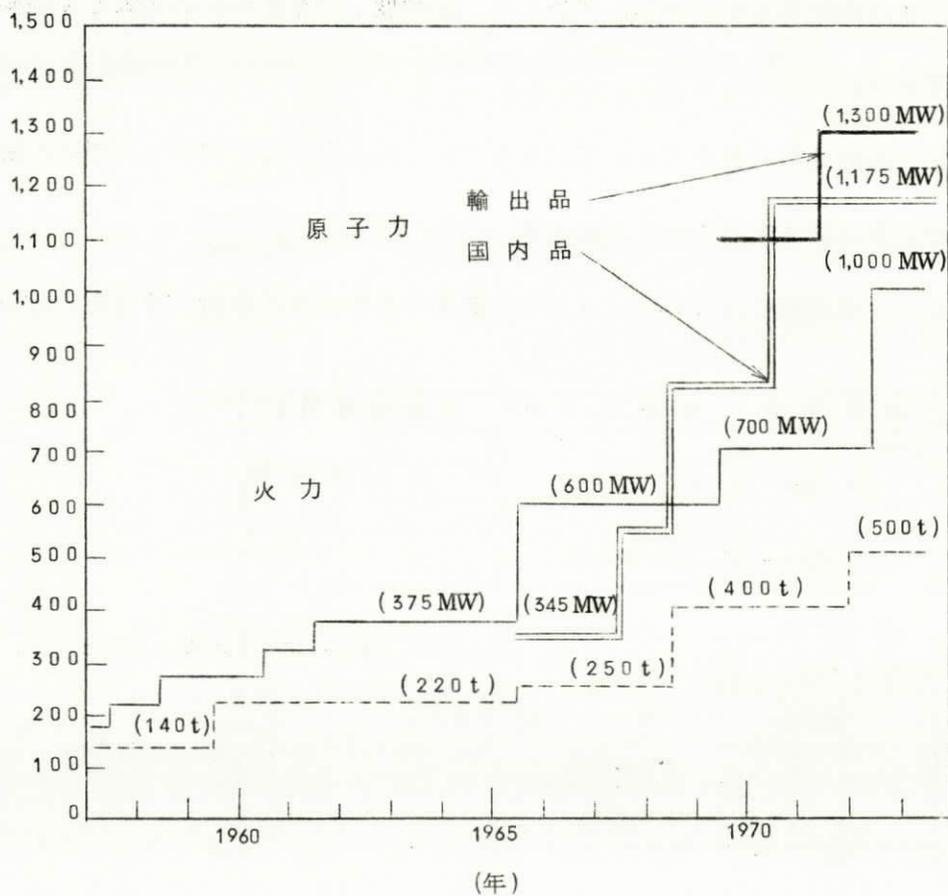


2-14図 低圧ロータの製造技術と脆性遷移温度の関係

にも負うところが大きい。即ち、超音波探傷検査法が実用化し、その感度も飛躍的に向上し、同時に、許容基準も厳しくなっており、1960年には許容欠陥寸法6mm~9mmであったものが現在では1.6~5mmへと変わってきている。

単機容量の増大に伴うもう一つの困難は軸材製造に巨大鋼塊が要求されることである。図2-15に日本製鋼所において鑄造された回転軸の最大出力とそれに使用された鋼塊の重量を示す。⁶⁾同製鋼所の鑄造設備は世界最大の500tを誇っているが、500tの鋼塊を製造する能力を有することは月産75000t以上の製鋼能力に裏付けられねばならず、これに次ぐ巨大鋼材の生産能力を有する製造工場としては世界的にみても300t程度が三事業所、200t台が六事業所あるにとどまっている。⁷⁾

このように同製鋼所の500t鑄造設備は世界に誇り得るものである。500t鋼塊



2.15図 単機出力と最大鋼塊重量の増加

より得られる最大軸材は285t程度であり、200万kW出力程度までの軸材は製造可能と見込まれている。大容量化の速度が鈍化してきている現在、単機容量が200万kWを突破する時期を予測するのは困難であるが、1980年代には少くとも原子力発電において200万kWの時代に突入するものと予測される。この時期における大型軸材の製造方法は今後の問題として検討しておくべき問題であろう。

単機容量の増大は翼材の性能にも新たな困難をもたらす。より大量の高温高圧蒸気を復水器圧力まで効率良く膨脹させるためには、最終段のタービン翼は非常に大きいものとならざるを得ない。表2-4に我が国における代表的な大型発電機である鹿島5号機および福島2～5号機の蒸気条件および最終段羽根条件を示すが、⁸⁾羽根先端における風速はほぼ亜音速の領域に達しており、応力、振動等の設計上の問題に加えて水

表 2 - 4 大型発電の要目と最終段羽根の条件

	鹿島 5号機 (火力)	福島 2 ~ 5号機
定格出力	1 0 0 万 kW	7 8.4 万 kW
蒸気圧力	2 4 6 kg/cm ²	6 6.8 kg/cm ²
蒸気温度, 再熱温度	5 3 8 / 5 6 6 °C	2 8.2 °C
復水器真空度	7 2 2 mm Hg	7 2 2 mm Hg
最終段羽根	1 0 4 1 mm	8 8 9 mm
有効長	3 5 0 5 mm	2 8 9 m/sec
先端周速	3 5 7 m/sec	

滴との衝突によってエロージョンを受ける。このため、ステライトを用いてエロージョンシールドとしているが、2, 3年で浸食されることが多く、張りかえをよぎなくされているのが現状である。

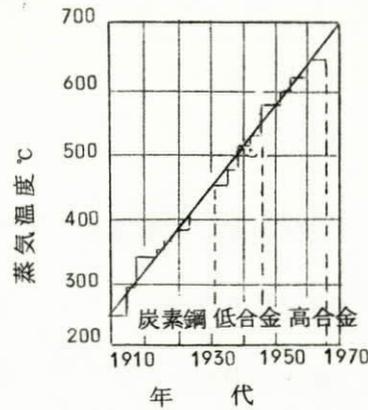
註 27 °Cにおける水蒸気中の音速は 4 3 2 m/sec である。

(2) 蒸気条件の高度化と材料の問題

蒸気条件の高温、高圧化は、ボイラー、タービン高圧部における材料に対してより高性能のものを要求する。ボイラーとタービン高圧部とは多少様相が異なるのでここでは先ずボイラーについて述べ、次いでタービン高圧部について述べることにする。

火力発電所において最も高い温度にさらされるのは、ボイラー、とりわけ放射伝熱面を構成する過熱器水管部である。従って、過熱器の耐熱度によって蒸気条件が定まるといって良い。図 2 - 1 6 に蒸気温度とボイラー材料の年代による変遷を示すが、ここでみるように 1 9 4 0 年代の後半より蒸気温度が 5 4 0 ~ 5 7 0 °C となり、管の金属温度が 6 0 0 °C を越えるようになったのでオーステナイト系ステンレスの高合金鋼が用いられるようになり、今日に至っている。

このように高価な材料は、高温部についてのみ用いられており、ボイラー中において耐熱性の要求がより緩かな部分にはより安価な材料が用いられるのは当然の事である。これらのボイラー材料としては、各部所における材料に対する要求、とくに高温強度、耐腐食性、加工性、溶接性等を考慮して選定されるが、現用ボイラー材料としてとりわけ問題とされるのは高温強度および耐腐食性である。



第2-16図 ボイラーの年代による蒸気温度と使用材料の変遷³⁾

高温強度としては10万時間でのクリーブ破断強度が指標として用いられるが、たとえば18-8Ti，鋼の1200°Fにおけるクリーブ破断強度としては3.5~11 kg/mm²の広い幅に変動しており、長期の信頼性が要求されるボイラーの材料としてはより信頼し得るデータが要求されている。

管材、とくに燃焼ガスにさらされる水管の外壁は温度のみならず化学的にも苛酷な条件下にさらされており、燃焼ガス、灰分等による腐食、バナジウムアタック、水素アタック等による腐食は著しく管材の寿命を短くしている。現用ボイラーの信頼度を高めるためにはこれらの腐食の解明と、耐腐食性をもった材料の開発が要望されている。

タービンにおいては、タービン高圧部において特に高温強度が必要とされる。軸材としては、既に述べたようにCr-Mo-V鋼が用いられているが、これはすぐれた高温強度を持っており、低合金鋼でこれ以上の強度を期待することは困難と考えられ、従来翼材として用いられてきた12Cr鋼が高圧部軸材として用いられはじめています。

12Cr鋼は、550°C付近の高温強度がCr-Mo-Vのそれよりも低いですが、Mo、V、Nb、N等の添加により飛躍的に向上し、538°C、10⁵hrsのクリーブ破断強度がCr-Mo-V鋼の16.9 kg/mm²に対し、20.4~25.3 kg/mm²と大幅な増加を示してお

り、今後のタービン軸材として期待されている。

タービン翼材としては、1940年代以後、耐食性と振動減衰率が大きいことより12Cr鋼が用いられるようになり、蒸気温度の上昇に従ってMo、V、W、Nb等を添加し、高温強度を漸時改良し、現在に至っている。

翼材としては耐食性、クリープ破断強度、疲労強度等の性能が要求され、タービン軸におけると同様に非金属介在物の存在しない素材を用い、精密に加工、仕上げられなくてはならない。このため、昭和35年頃までは、機械仕上げの後研磨した翼を1枚ずつ食塩水中に浸して腐食試験を行うなどの方法をとらざるを得なかった。しかしVAR法（消耗電極式真空アーク再溶解法）の確立によって非常に清浄度の高い鋼材が得られるようになり、今日に至っている³⁾。

既に言及したように、タービン製造原価のうち35%以上を耐熱鋼が占めており、蒸気温度を現行の566℃より上げるとは耐熱鋼のコストが非常に大きくなり、経済性に合わない。この間の事情を仔細にみるために材料の使用部位毎に、使用温度範囲に応じた耐熱鋼の種類を表2-5にまとめて示す³⁾。ここでみるように、従来開発されてきた耐熱鋼においては、高温部になるにつれ、Cr、Ni、W、Nb等の高価な成分の割合が増大しており、耐熱性の増大につれ一般に材料の加工性が悪くなることによる加工費の増大を考慮すると、製造原価に占める耐熱鋼のコストは遙かに増大し、建設コスト全体を押上げてしまうことが推察されよう。このように、蒸気条件の高度化のためには、より経済的な耐熱鋼の開発が不可欠であると云える。

表 2-5 各使用部位, 使用温度において用いられる代表的耐熱鋼

ボイラ耐熱管

~ 480 °C	0.15 Mo 1/2 Mo
~ 580 °C	1 Cr - 0.3 Mo 1 Cr - 0.5 Mo 2.25 Cr - 1 Mo 9 Cr - 1 Mo 18 - 8
580 ~	18 - 8 Ti 18 - 8 Mo 18 - 8 Nb

タービン翼

~ 538	12 Cr
500 ~ 600	12 Cr - 1 Mo - 0.3 V 12 Cr - 1 Mo - 1 W 12 Cr - 1 Mo - 0.5 Nb - 0.2 V
600 ~	K12B (13 Cr 43 Ni 0.7 Mu)

軸材

高・中圧用	1 Cr - 1 Mo - 0.3 V 12 Cr - 1 Mo - 0.25 V - 0.1 Nb
低圧用	3.5 Ni - Cr - Mo - V
発電機	3.5 Ni - Mo - V 3.5 Ni - Cr - Mo - V

バルブ, ケーシング

~ 230	FC25
350 ~ 410	1/2 Mo
410 ~ 560	1 Cr - 0.5 Mo 1 Cr - 1 Mo
510 ~ 593	1 Cr - 1 Mo - 0.5 V 2 1/4 Cr - 1 Mo 13 Cr
593 ~ 650	19 - 10 - Nb

2-4 高効率化のために材料に課せられた問題

前節までにみたように蒸気機関ユニットの高効率化は技術革新時代に始まり、現在、漸くベースダウンしつつある。このベースダウンをもたらしたものは、大型化に伴う部品の大型化、事故停止率の増大、蒸気条件の高度化に伴うより高級な耐熱鋼の使用による建設コストの上昇等であった。これらの問題を克服するために材料の開発に課せられた使命は大きいものがある。これらをまとめると、以下に示したようになる。

(1) 材料に対する信頼性の確立

破壊、腐食の両面における信頼性が確立されねばならない。破壊に対する信頼性の確立のためには破壊の核となる介在物の少い、清浄な鋼材が安定に供給できる必要がある。現在実用化されつつあるESR法による鋼材の製造はこの面で期待される方法であろう。しかし、一方では、欠陥の存在形態と破壊強度との関連については未だ未解決の基礎的問題として残されており、これらの定量的解明をまっしてはじめて破壊に対する信頼性の確立が期待されよう。

腐食は、特にボイラーの過熱器管等において事故原因ともなるものであり、環境の質的变化に応じた対策が施されねばならない。バナジウムアタック、水素アタック等の定量的解析とそれに対する効果的対策が要請される。

(2) 高温強度のすぐれた低コスト耐熱鋼の開発

高温強度を上げるために通常V, Nb, Mo等高価な添加元素を用いている。このため材料コストは著しく高価なものとなる。また、タービン軸のように鋳造重量が400~500tに達するものについては、鉄ベースのフェライト鋼であることが望ましい。現在までに開発されたフェライト鋼では耐熱度は566℃とされているが、添加元素の工夫、一軸性凝固等の製造技術の進歩を組み合わせることによって600℃以上の耐熱フェライト鋼の開発も不可能ではないと考えられる。実際12Cr鋼を発展させて、藤田、芥川らによって開発されたTAF鋼(10.5Cr, 1.5Mo, 0.2V)は、600

°C 以上まで析出硬化型オーステナイト鋼よりもクリープ破断強度が大きい。これよりみても、630 °C程度まで使用可能なフェライト鋼が発見される可能性は十分に考えられ、さらに努力が要請される。

(3) 大型軸材の製造技術の確立

現在、500 tまでの軸材は製造できる設備があり、200万kW程度までのユニットの軸材の供給体制は確立されているとよい。軸材がより大型化されるにつれより清浄な鋼材が要求される以上、軸材に関しても現行のアーキ溶解にとどまらず、ESR法に転換する必要があるとよい。しかし現在のESR法によっては、500 tという大規模な鋼材の製造は現実的ではない。200万kW程度の大規模ユニットの建設が日程による項において要求される清浄度を満足させるためには、ESR法あるいはそれにかわる清浄鋼材製造技術を大規模に駆使し得るような技術開発を行うか、あるいは、小型鋳鋼を用いた組立式軸材または溶接軸材の製造のための技術開発を行う必要がある。

文 献

- 1) 西脇, 「熱機関工学」, 朝倉書店, 1970
- 2) 中西, 日本機械学会誌, 73, 585 (1970)
- 3) 中村, 火力原子力発電, 25, 205, 311 (1974)
- 4) 小森, 火力原子力発電, 25, 953 (1974)
- 5) 江南, 火力原子力発電, 25, 965 (1974)
- 6) 渡辺, 火力原子力発電, 25, 881 (1974)
- 7) 阪部, 日本機械学会誌, 76, 1557 (1973)
- 8) 中川, 日本機械学会誌, 75, 1704 (1972)

第3章 ガスタービンの高効率化と材料

ガスタービンは1942年に実用化されて以来、主として航空機用エンジンとしての歴史をほぼたどって来ている。そしてその歴史はまたスーパーアロイ（超合金）という、材料の大きな分野の発展の姿でもある。特に航空機というコストをあまり気にしなくて済む用途であったが為に、新材料の開発がエンジン性能の向上をもたらした経過が最も顕著に現れているといえよう。

一方航空機用エンジンで得られて来た実績を基に、1960年頃より発電用にガスタービンが用いられるようになって来た。そしてその性能向上の速度も1965年頃よりは急速となり、図3-1に示すように全世界で建設されたガスタービンエンジンの全出力の年率30%以上の成長をみせている。

このような急速な発展の主な理由は、

1) 商業用エンジンはコスト面から

長寿命が要求されるが、航空

機エンジンで信頼性が実証され

てきたこと。

2) 蒸気エンジンに比べて小型・

軽量で需要場所での発電あるいは

移動発電が可能となる。

3) 又、10分内外で始動が可能でピーク需要に対処出来る。電力需要はますますピークとベースの格差の大きい構造となりつつあるのでピーク時負荷用として有用である。

4) 蒸気エンジンと組み合わせて、全体としての熱効率を高く出来る可能性があり、かつ電力需要の変動にも対処の範囲が大きくなる。

等の諸点を挙げる事が出来る。従って省エネルギーの観点からも、ガスタービンと蒸気

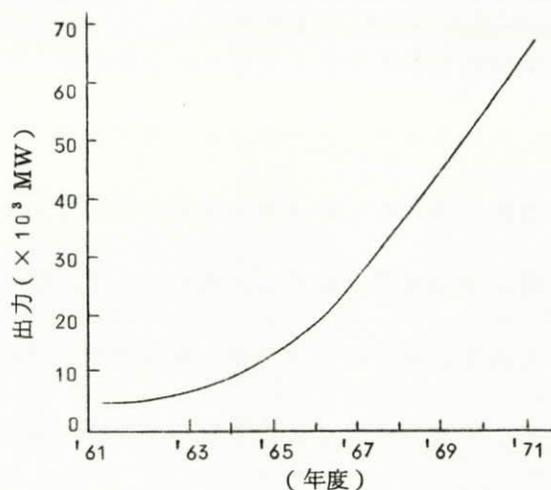


図3-1 世界のガスタービンエンジンの製造実績

タービンの併用方式は今後増々発展が期待される。

3-1 ガスタービンの性能向上

ガスタービンは一口にいうと、高速回転する羽根によって空気を圧縮し、ここに燃料を吹き込んで燃焼させることによって体積を膨張させ、この高温高圧ガスによってその後段に接続された羽根車を回転させて出力をとりだそうとするものである。このとき後段からは圧縮に要した仕事よりははるかに大きな仕事をとりだすことができるのである。従って蒸気タービン等と比較するとその主たる相違は、ボイラーを必要としないこと、すぐに定常状態になること、高温部の温度が高いこと、しかし蒸気の凝縮のようなことができないので出口温度も高いことなどを挙げることができよう。従って高効率のエネルギー変換という立場からみれば、蒸気タービンなどの複合によって欠点を相補ない、入口温度を高くかつ出口温度を低くするという熱機関の理想とするところへ一歩近付けることができる。

現在でもガスタービンは小型軽量であること、起動が容易であること等を利用して各方面に用いられているが、上記の観点からすると今後大型化と入口温度の向上とが主要な技術開発の目標となることがわかって来よう。現在では材料の耐熱強度の関係で入口温度が押さえられているために、空気15kgに対し燃料1kgを吹き込んで理想混合化で燃やすのではなく、せつかく大きな仕事を与えて得た貴重な高圧空気を、燃焼ガスを薄めてタービン入口温度を下げるのに使っているため、熱効率の点で非常に損失が大きい。わが国におけるピーク用および非常用ガスタービンの発電端効率は昭和44、45年度実績で平均20%程度である。

さて他の熱機関と同様にガスタービンによる発電の熱効率の上昇も、主として単機容量の大型化と作動温度の高温化によってなされる。3-2には発電用ガスタービンの温度上昇の様子を図3-3の航空機の場合と比較して示した。これ迄平均して材料そのものの耐熱性の向上は8°C/年程度である。1960年以降の急激な上昇は、更にタービンブレー

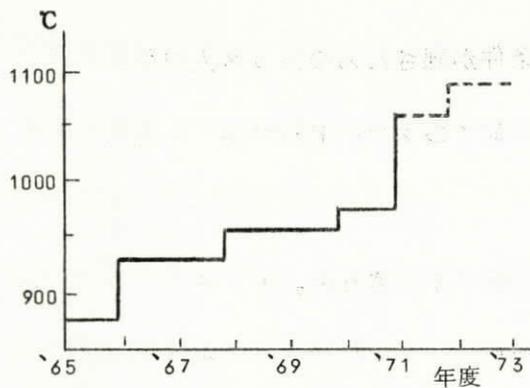


図3-2 発電用タービン入口温度の向上

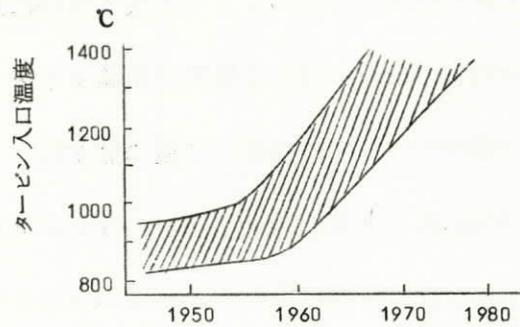


図3-3 航空用タービン入口温度

トの冷却技術の導入が重なっているためで、対流冷却方式により約100°Cの上昇がもたらされ、航空エンジンでは1965年頃より更に表面冷却技術の使用によって10.0~30.0°の向上が実現されており、いずれ発電用にも波及すると思われる。現状では入口ガス温度がピーク時で1,070°C、ベース時で980°C程度のものが製造されており、蒸気との併用で熱効率40%程度である。米国では1980年代前半迄にベース時で1,650°C、熱効率が複合方式で50%程度を目標としているようである。

一方単機容量はガスタービンのみの場合

現状で100MW程度であるが、やはり1980年代前半頃迄に400~500MWへの上昇が望まれている。日本では1973年現在60MWのものが製造中である。

これらのポイント；材料温度の上昇，冷却，容量増大はそれぞれ材料の使用限界温度，精密鑄造技術と強度，機械的強度とに密接に関連しており，いずれも材料サイドからの解決が待たれる由縁である。

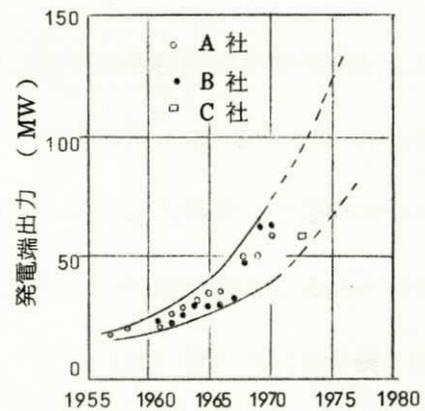


図3-4 発電用ガスタービンの容量の変遷

3-2 ガスタービン用材料開発の歴史

ガスタービン用材料のうちでも最も材料に過酷な条件が課されるのはガス入口付近でのブレード材である。従って以下の議論も主として高温側でのブレード材に関するものとする。一般的に言って超合金の発展の歴史は

- ① 何かある大きな発見，あるいはプロセス技術の改革がなされる。（変革）
- ② その変化を数年以上かかって短所を改善し，調和をとり，信頼性試験を行ない更に改善する（熟成期間）

の二つの過程がつながって構成されている。ここでは先ず前者のたどってきた経過について概観し，今後大きく広がってゆくかもしれない発展分野を予想し，次いで後者について考えて今後10年位の比較的現実な将来を考察することとしよう。

ガスタービンでは先ず採り入れた空気を圧縮し，それに燃料を混入して燃焼させ後段の羽根車を回転して出力を取り出す。この時半分以上の出力は圧縮用に使われ，残りが正味出力となる訳であるが，前段の圧縮部はあまり高温にならないため機械的強度のみが問題となる。一方，後段の特に入口部は高温かつ腐食性で，又，熱応力もかかり易く，繰り返し使用による熱疲労も起こし易い。その上にブレードには20,000 psi/10万時間程度の耐クリープ性と突発的錯乱に対する余裕としての塑性も必要である。これらの条件はそのどれ一つが欠けても実用にはならず，かつ各々の性質は同時に満足させることが通常はかなり困難で，全体として各々の用途に必要とされる条件をバランスよく満足する材料が用いられることになる。

(1) 超合金材料発展の歴史

人類が最初に広範囲に用いた合金は青銅であろう。炭あるいは石炭の使用という製造技術の進歩により次に人類は鋼を手に入れる。既に鎌倉時代に於いて日本刀という現在でも世界に誇り得る，制御された鉄-炭素合金すなわち鋼を複合材料の観点より作り上げた技術が日本に存在した。しかし乍らそのような技術は秘伝として閉鎖的に受け継がれた為に，

日本に於ける合金研究はその後西洋に遅れをとることとなった。耐熱合金の研究に関しては同様に特に軍事研究との結びつき、あるいは組織研究の弱さから、現在に至る迄やはり日本は欧米に立ち遅れてしまっている。このことは日本に於て国策として始められた製鉄業の隆盛をみれば、耐熱合金の開発が国全体としてなおざりにされてきた、あるいはそうせざるを得なかったという状況下におかれて来ていることが理解出来よう。従って以下に述べる耐熱合金開発の略史は殆んど欧米に於ける発展の跡である。

鉄がふんだんに用いられるようになると相まって冶金学が発展する。これは主に熱力学、拡散を主体とする動力学、結晶構造、組織学、電気化学等を基盤とするもので、経験的な合金改善とこれらの学問の進展により“合金強化理論”そして鋼の発展の傑作であり耐熱合金に最初の足跡を記すステンレスの発明とが出て来た。いわゆる超合金 (Superalloy) は大よそ 650°C 以上の高温で良い耐クリープ性能を示すようなものであるが、1936年頃より鉄基のものが実用化に至り、翌1937年には最初のガスタービンが実用化されている。第二次大戦は超合金の発展にも大きな影響を与え、Ni基、Co基の合金が戦時中に次々と実用化された。ちなみに初期の頃のタービン入口温度は約 700°C である。このうち1954年頃迄はCo基合金が最も良い性質を示したが、真空溶解技術でNi基に (Alなどの) 卑金属添加が可能になり、かつ精密鑄造技術の発達で鑄造出来ない組成領域が使用可能になるに及んでNi基合金がそれ以降の最高温の主流となった。

以上に述べた超合金材料の発展の経過を図3-5に超合金のラプチャー強度の進歩として示す。超合金の耐熱性はラプチャー温度によってあらわされる。この図では 15 kg/mm^2 の応力の下におかれたときに100時間後に破断の起る温度で示してある。

ここにみるように各々の基の合金全てに改良がなされ、例えば1954-1964年の10年間でFe基で 50°C 、Co基で 25°C 、Ni基で 100°C 程度の改善がなされ、Ni基では現在迄平均 $8^{\circ}\text{C}/\text{年}$ の改善がなされ続けて来ており、適材適所に用いられている。これらの発展にはジュラルミンの研究に端を発する時効硬化理論の発達が大きく寄与

可能にし、これが1960年以降の急速な入口温度上昇を可能としたブレード冷却技術を招来することになる。冷却技術としては図3-6に示したように、対流冷却、衝突冷却、表面冷却、発散冷却の四つに分類することができる。

対流冷却は、ブレード内部に空気の対流を作り、ブレードの過熱を防ぐものであり、衝突冷却はブレード内部で

冷却空気を過熱部に吹ききつけて冷却を行う。表面冷却技術においては、ブレード内部より表面に冷却空気を吹き出して外部表面を冷却するものである。発散冷却は表面冷却法の更に進歩したものとして提案されてきており、冷却空気を多孔性の細孔を通じて均一に送り出す技術である。これら冷却技術の採用によるタービン入口温度の上昇を図3-7に示す。

ここに見るように、非冷却の場合に比して、対流冷却は100℃、表面冷却は100～300℃、発散冷却の場合には600℃程度非冷却の場合に比して入口ガス温度を上昇させることができる。しかし、これら冷却技術にも材料強度、耐腐食性、材料の劣化、等の問題があり、結局は材質の改善がその進歩を制約することとなる。

製作技術の進歩によって材質の改善がもたらされたものに制御凝固法とよばれる方法がある。たとえば一方向性凝固合金のような、遠心力のために強度が必要な方向に粒界を殆どなくするような合金の製造技術である。一方向性凝固の採用による高温強度の向上を図3-8に示す。

一方向性凝固技術は共晶系に適用され更に熱的な長時間安定性の付け加わった一方向凝

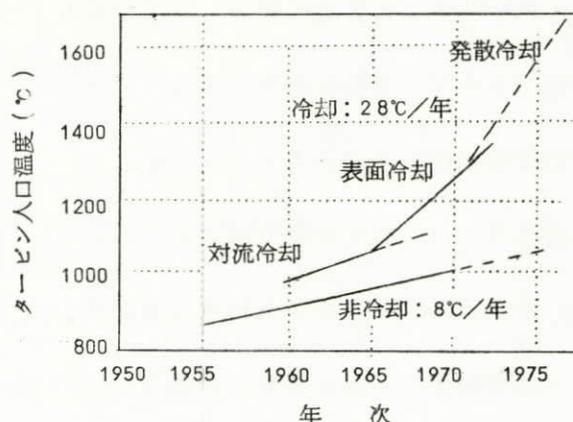


図3-7 材料強度と翼冷却技術の進歩によるタービン入口温度の向上

固共晶合金がもたらされた。またこの方法は次に単結晶合金の製造に発展し、ずば抜けた耐クリープをもつ合金の製造も可能となり特殊用途に使用が考えられている。但し現在の所これら全ての合金は $1,050^{\circ}\text{C}$ 以上で満足な耐腐食性が得られず、金属の使用が原理的に不可能とされている 1300°C との間のギャップをいかに埋めていくかが現在の超合金開発の課題となっている。

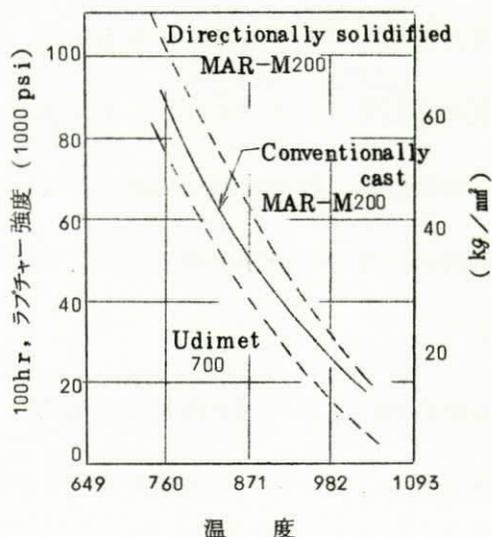


図3-8 一方向性凝固による高温強度の向上

このいわゆる alloy gap 以上の温度を

めざして一度は不可能とされていたセラミックスの応用が、炭化硅素、窒化硅素の焼結技術の向上とあいまって再びクローズアップされて来ている。現在のタービン入口温度は航空機用で最高ガス温度で $1,650^{\circ}\text{C}$ 、材料温度で $1,000^{\circ}\text{C}$ 程度、発電用ではガス温度で 980°C 程度である。

以上に述べた超耐熱合金の開発の過程は図3-9のようにまとめることができる。すなわち、新しい合金の開発は、破壊、強化の理論の形成を促し、確立した理論は次には新しい革新的合金の原理を産み出してきたと云えよう。

(2) 発展の可能性のある革新技術

前節では、タービン用超合金材料の発展の歴史について概観し、革新的技術の出現が耐熱材料の進歩を大きく促進してきたことをみてきた。次いで本節では、近い将来に発展する可能性があり、開発研究に力を注ぐべきと思われる革新技術とその問題点を概観することとしよう。

(i) 発散冷却技術

これは前節で述べたようにタービンブレード内から表面に均一に空気を吹き出して冷

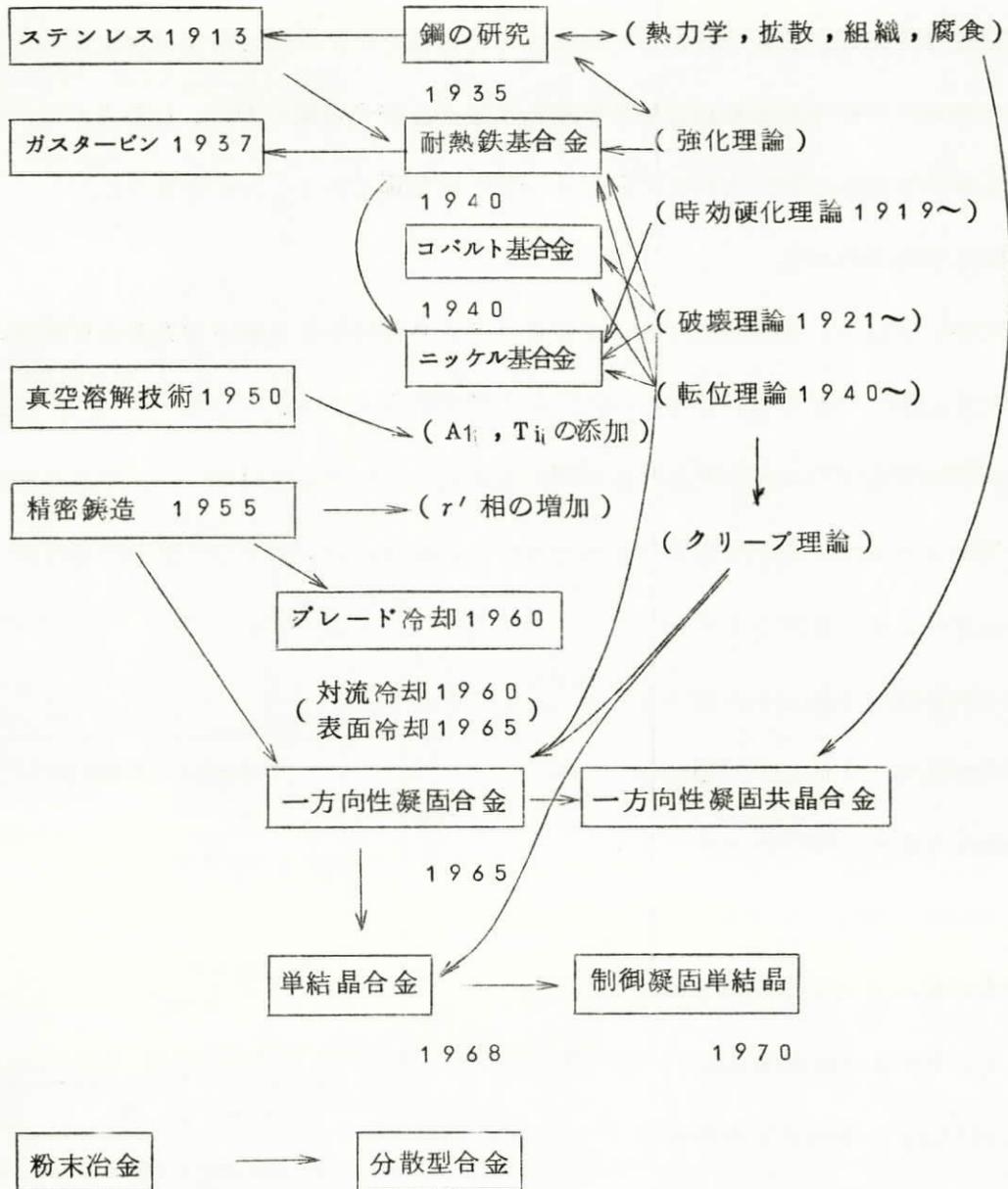


図3-9 超耐熱合金開発の歴史

却を行なうために表面近傍を多孔質にしようとする技術で、技術的に未だ実用化は完成してはいない。うまくゆけば600°Cに及ぶ冷却効果が得られるといわれる。但しその場合当然材料の機械的強度は劣化し、かつ又目つまり等の信頼性を検討していく必要がある。冷却空気はもちろん燃焼ガスに混入するため効率は温度が上がった程には伸びない。

(ii) 一方向性凝固合金

この合金は強くあって欲しい方向に直角な粒界が存在しないという特徴と相が熱力学

的にほぼ安定に近い状態で析出しているために高温での長時間の組織安定性がある。但し共晶組成に制約されるため自由な不純物添加が出来ず腐食に弱い。この点の解決が必要で、コスト高から用いられるとしても一番の高温部ということになる。

(iii) 分散強化合金

特に N_i 又は N_i 基合金に ThO_2 などセラミクス微粒子を分散させた合金に興味注がれているが、これらは特に $1,000^\circ C$ 以上で強度が大きい。従って $1,000^\circ C$ 以上で腐食に強い合金中への均一な分散が可能になれば、いわゆる alloy gap の温度領域に入り込める合金である。分散硬化と時効硬化を組み合わせたときの強度の予想を図 3-10 に示す。ここにみるように、

この技術が確立すれば融点直下までの強度をもっている。問題は界面が熱力学的に安定ではないこと、地上では均一な分散を得るには粉末冶金に頼らざるを得ない等の点である。NASA では無重力の Space Lab. を用いて分散合金の鋳造も計画している。

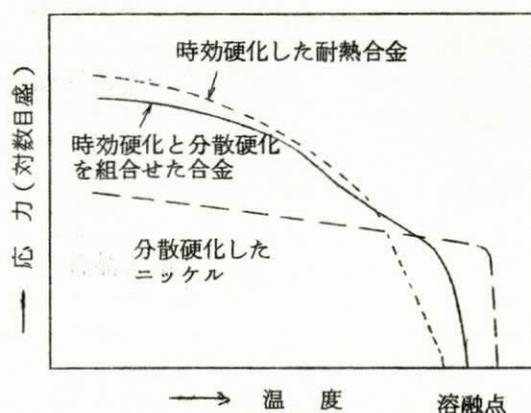


図 3-10 時効硬化と分散硬化を組合せた合金の強度予想図

(iv) セラミクス材料

セラミクスは既にタービンブレードとして失敗した歴史を持つが、最近の焼結技術の発展から耐熱衝撃性の良好な SiC, Si_3N_4 が再び脚光を浴びている。塑性以外の殆んど全ての点でこれらセラミクスは合金よりも $1,000^\circ C$ 以上の高温で良好な性質を示すと考えられ、今後の実用化試験から特に信頼性についての点から結論が出て来ると思われる。現状では先ず精密な最終形状をもつ緻密な焼結体の完成が望まれる。

(V) セラミックス繊維-金属複合材料

高温度の耐熱性と強度の期待される複合材料であり，例えば $Ni-Al_2O_3$ のような熱力学的に安定でない系， $Ni-TaC$ のような共晶組成より一方向性凝固しうる系等提案されている。しかし，現在は知識を積み重ねる段階である。ごく最近東北大学の矢島研究室では高強度SiCの低コストな繊維製造法が開発され，この分野での注目を集めている。

(3) 熟成期にある技術の評価

既に実用化された合金について不断の最適化努力がなされている訳であるが従来の実績をもとに予測を行うと，種々のエネルギー計画において現在一つの区切りと考えられている1985年頃までは一応従来の改善の歩みをそのまま延長して推定することが妥当と考えられる。図3-4にはFe, Co, Niをベースとした合金の耐高温性の進歩が示されている。これより現在最も高温迄使用可能なNi基合金については1985年迄に更に50~100°C程度の改善が可能と予測される。そのためには以下のような問題点が究明されていく必要があろう。Ni基合金の強さの発現の一番の担い手といわれる $Ni_3(Al, Ti)$ の組成をもついわゆる r' 相と呼ばれる相の分率の向上が有益であるが，他の望ましくない相の生成を抑えつつ r' 相のみを増加させねばならない所が現在の困難点である。図3-10には r' 相の分率向上が耐熱性の向上にどの程度寄与するかを示した。一方主要な

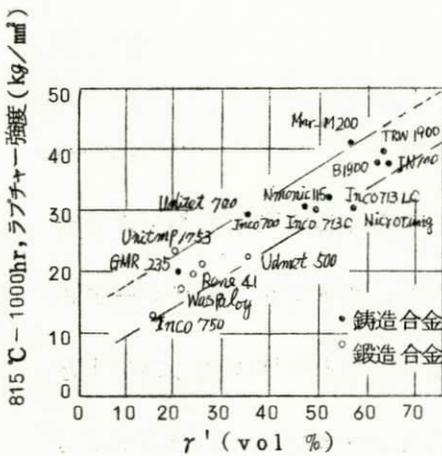


図3-1.1 Ni基合金の r' 相の量と815°C-1000hr ラブチャー強度の関係

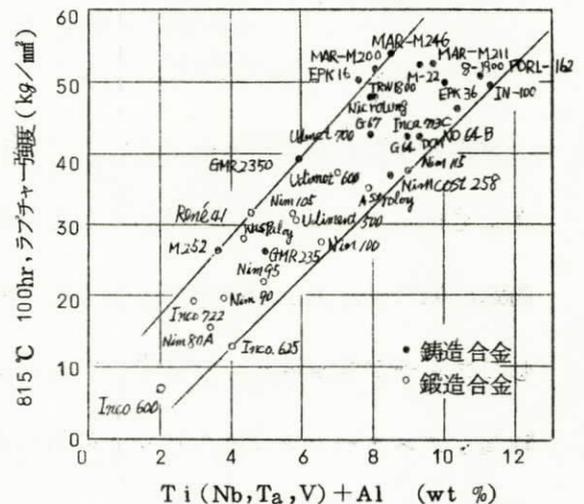


図3-1.2 Ni基合金のTi(Nb, Ta, V) + Al量と815°C-100hr ラブチャー強度の関係

添加金属については相間の整合界面エネルギーの適正化という観点から Ti/Al 比や Ti と Al の全量との問題がある。図 3-11 には Ti と Al の全添加量と耐熱強度との関連について示した。一方また歴史の古い問題でかつ未だに解明されていないものにカーバイド相の問題がある。カーバイド相は使用中に徐々に変化していくため役割が不明確でとらえにくい。その分率は多過ぎても少な過ぎても悪影響を及ぼすといわれる。更に改善のポイントとしては、積層欠陥のエネルギーを小さくさせるような不純物の添加、材料形状に最適な粒界の幾何学的配置、 γ' 相やカーバイド相など粒界偏析相形状の制御、組成調節による母体合金中の拡散速度の低下、希土類や B, Mg, Zr, Hf などのいわゆる微量不純物の添加などの研究を挙げることができる。そしてこれら個々の改善努力を総合的に評価しうる定量的方法の確立が是非とも必要で最近ではコンピューターを導入してのいくつかの試みがなされ始めてきている。これら合金自身の性能向上とともに金属の最大の欠点である腐食の問題に対処するために、合金の他の性質を劣化させないような耐腐食性表面コーティング技術の開発がまたれるところである。そして種々の新型合金が開発されてきたときに様々な用途への適用の可否を決定する試験の設備は、多数のクリープ試験炉と長年月の試験が必良とされるだけに、この分野での技術向上には見落せない重要なファクターであるといえよう。

3-3 高温クリープについて

本節では、耐熱鋼の力学的性質のうち、特に問題とされる高温クリープについて述べる。

耐熱鋼の高温強度は通常クリープ破断あるいはラプチャー強度として表わされ、クリープして行って破断に至る時間と応力と温度の関係で図示される。タービンではブレードの高速回転による遠心力に対抗しての耐クリープ性が容量の増大とともに増々厳しい要求としてブレード材、ロータ材に課されて来ている。現状では蒸気タービンで 680°C, 30 万時間、ガスタービンで 870°C, 10 万時間程度という長期間の材料強度が、装置の運転コ

(6) 17 (A)

17 (A) (1) (1) (1)

(1) (1) (1) (1)

スト上必要とされている。耐クリープ性を良くする方法は、早くから経験的に積み重ねられ、転位論で裏打ちされて来たものであるが、簡単にいえば合金マトリクスを固溶体化して強化し、更に破断応力に強い第二相の粒子をマトリクス中に成る可く多量に折出させ、これら組織を高温で安定に保つという事が主たる部分である。しかし乍ら当然他の性質も変化するのであり、通常は極限に近くなるほど種々の性質は相反的に変化する。従ってラプチャー強度の改善は、いかにして他の性質を成可く傷付けないようにして強化できるかにかかるといえる。

図3-4には各種耐熱合金のラプチャー強度がどの程度高温側へシフトして来たかが示されている。鍛造品に較べて鑄造品の方がいずれの合金の場合でもラプチャー強度が大である。これは添加物の種類や組成が鑄造の方がより自由になるからで、このようにプロセス方法の変革が材料自身に変更をもたらすことに注目する必要がある。図3-13には最

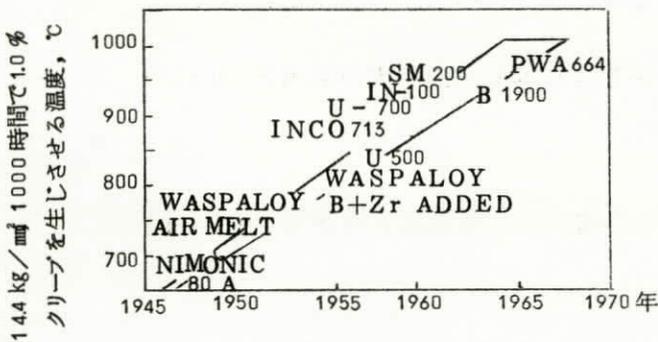


図3-13 動翼用材料の進歩

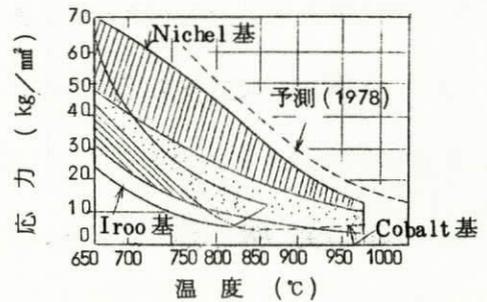


図3-14 各基合金の1000hrラプチャー強度の比較

も過酷な高温性能を要求されるガスタービン動翼用合金の一定ラプチャー強度での温度向上が示されている。図3-13では現在の合金の強度比較をしているが、やはりNi基合金が今後もガスタービンの高温化ではラプチャー強度の点から主流と予想される。既に試験に入っている新開発合金等の情報からここ数年内にNi基合金は50°C程度高温側で使用可能になると予想されている。

本稿ではクリープの研究の詳細については立入らないが、これ迄の合金改善の過程にあ

たつて転位論を理論的基礎において個々の因子と強化との関連が積み重ねられて来ており、今後しばらくの改善はこれら個々の関連性を相互に有機性を保たせた上での最適化がなされていくことになろう。最適化にあたっては全体を統制する方法論が必要で、コンピューター等の導入によって効率よくバランスをとるとともに、基となる個々の強化因子の洗い直しも必要と思われる。

本章を書くにあたり以下の文献を参考にした。

- ① 湯川夏夫「耐熱材料開発にみる日米の実力差」金属 43(12)43
- ② 三輪光砂，菅進「最近のガスタービン」機械の研究 24(4) 17 (1972)
- ③ 村上陽太郎「一方向凝固複合材料の研究と可能性」金属 43(11) 18
- ④ 武田修三，湯川夏夫「超耐熱合金の最近の進歩」日本金属学会々報 6(11)783
- ⑤ 田中良平「高温装置における材料技術の動向」日本機械学会誌 77(666)
67(1974)
- ⑥ 藤田利夫「最近における耐熱鋼の動向」電気製鋼 44(4)286(1973)
- ⑦ 木康夫，堀三千男「最近のガスタービン発電設備の動向」火力発電 22(12)
1389(1971)
- ⑧ 湯川夏夫「最近の耐熱合金，耐熱複合材料の動向」日本金属学会々報 11(10)
707(1972)
- ⑨ 近藤達男「原子炉高温化に伴う耐熱材料の問題」日本金属学会々報 13(2)
93(1974)
- ⑩ A. Kelly, 複合材料(村上陽太郎訳)丸善(1971)
- ⑪ 依田連平「新耐熱材料」金属 12月臨時増刊号 31(1975)

第4章 高温における材料の耐食性

蒸気機関の高効率化の点から腐食が問題になるのは、主としてボイラー用及び蒸気タービン用の耐熱金属材料においてである。これらの材料の高温腐食は、酸化性気体の種類によって①燃焼ガスによるボイラー管外面の腐食と②水蒸気によるボイラー管内面及び蒸気タービン部の腐食、の2つに分けて考えることができる。燃焼ガスによる高温腐食では、重油や石炭等の燃料を燃焼させるために火室内に吹き込む酸素ガスによって高温酸化が基本的には起こるが、それに加えて燃焼ガス中に含まれる H_2S 、 SO_2 などのイオウ化合物による sulfur attackや、重油を燃焼させる時生成してくる V_2O_5 による vanadium attack、あるいは石炭を燃焼させる時生成するアルカリ金属塩化物による腐食等が重畳してくる。水蒸気による高温腐食では、基本的には分解生成酸素による高温酸化が起こるが、水素の影響等のため酸素ガスによる高温酸化とは異なる点がある。上述のように、ボイラー用及び蒸気タービン用耐熱材料の高温腐食は基本的には酸素による高温酸化であるから、まずこの点に関する問題点を整理し、次いで各酸化性気体による腐食に特徴的な問題を論ずることとする。

4-1 高温酸化

ボイラー用耐熱鋼として用いられる炭素鋼、低合金鋼、ステンレス鋼及び蒸気タービン用耐熱鋼として用いられる低合金鋼、12%Cr鋼等には、強度やその他の特性を向上させるため少量の Mn 、 V 、 W 、 Nb 、 Ta 、 Ti 、 N 等が合金化されているが、耐酸化性を決定するのは主としてCrの含有量である。それでは、Crはこれらの鉄鋼の耐酸化性をどのように向上させるのであろうか、さらにはCr以外の添加元素で耐酸化性向上にもっと有効なものはないのだろうか？

鉄鋼の高温酸化に及ぼす代表的な合金元素の影響を図4-1^{1), 2)}及び図4-2^{1), 2)}

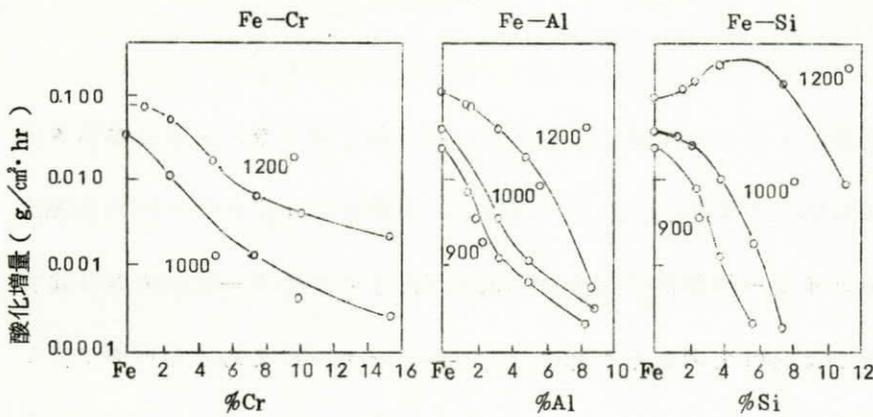


図4-1 Fe-Cr合金, Fe-Al合金およびFe-Si合金の高温酸化(酸化時間1hr, 相山)

に示す。

図4-1に示されているように, Cr, Al, Siは耐酸化性改善に顕著な効果を有しており, それぞれ約16% Cr, 5% Al, 6.5% Siで1000°Cにおける酸化量が約1/100になる。その他の元素については図4-2に示さ

れているように, 数%の添加により

Feの酸化量を2/3~1/3に減少させ

るが, Cr, Al, Siのように大きな

効果を持つ元素はない。以上のように鉄鋼の耐酸化性に対してはAl, Siの方がCrより

も効果が大きい。また耐硫化性に対してもAlの方がCrよりも効果が大きいことが知ら

れている。³⁾ また水素による脱炭せい化防止にもNb, Tiなどの方がCrよりも効果が

大きい。しかし, これらの有効元素を鉄鋼に合金させると硬くもろくなって鍛練性, 加工

性をはなはだ害する。これに対し, Crは常温及び高温強度を高め, 材質を良くするから

Crが耐熱鋼に不可欠の主合金元素となっているのである。これに対し, Niを添加して

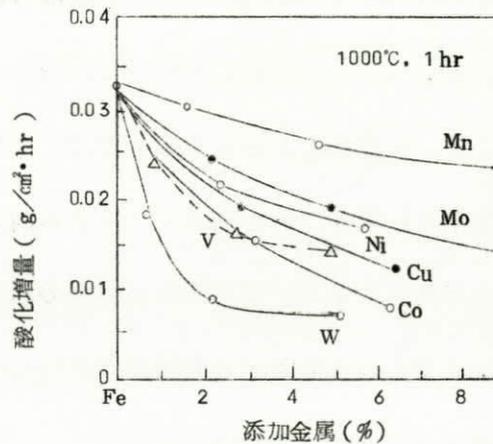


図4-2 Feの高温酸化に及ぼすMn, Mo, Ni, Cu, Co, V, Wの影響(相山)

も耐酸化性にはほとんど効果がないが，高Cr鋼にNiを加えてオーステナイト組織にすると強く粘くなり，高温強度，高温クリープ抵抗が増すので高温使用に適するようになる。以上の理由から高Crフェライト鋼，および高Cr-Niオーステナイト鋼が耐熱鋼の基礎となり，これにSi, Al, Mo その他の有効な元素を補助元素として加えるのである。

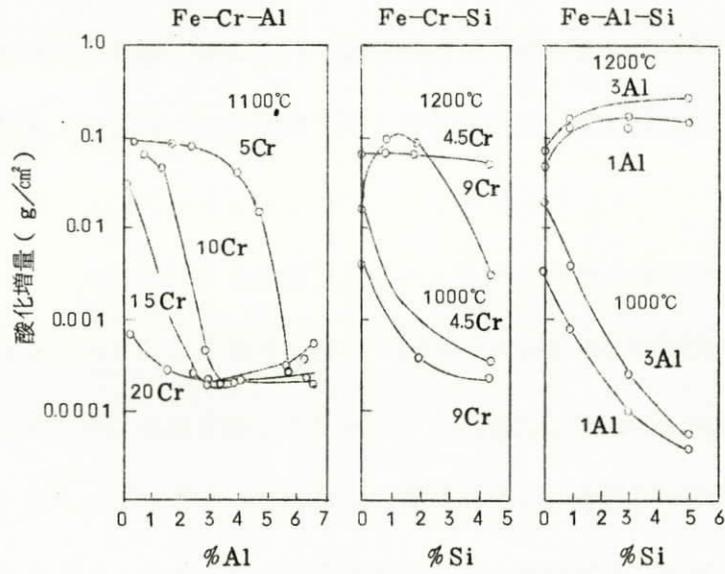


図4-3 Fe-Cr合金の酸化に及ぼすAl, Siの影響(三島, 相山, 川勝, 難波)

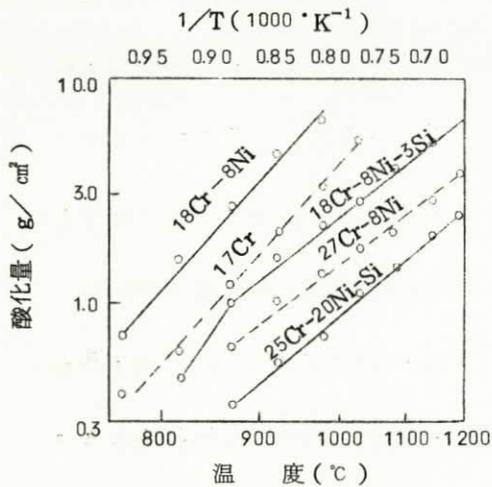


図4-4 高Cr-Ni鋼の酸化に及ぼすSiの影響

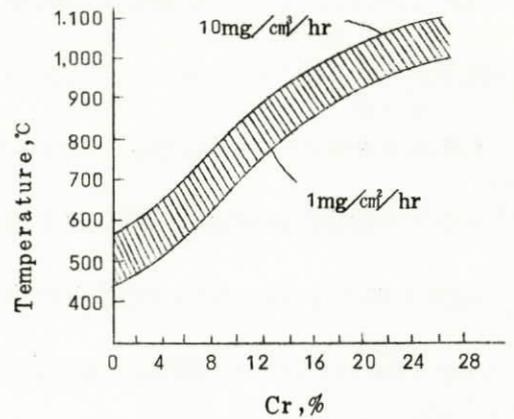


図4-5 Fe-Cr系における腐食速度と温度の関係

一例として、Cr 鋼に対する Si, Al の影響を図 4-3⁴⁾ に、高 Cr-Ni 鋼に対する Si の影響を図 4-4¹⁾ に示す。

高 Cr フェライト鋼は、図 4-5⁵⁾ に分りやすく示されるように、Cr 量とともに耐酸化性が増す。このため、用途によって低 Cr 耐熱鋼 (1~6% Cr)、中 Cr 耐熱鋼 (6~8% Cr)、高 Cr 耐熱鋼 (8~16% Cr)、変態点のない単一フェライトの高 Cr-Fe 合金 (16~25% Cr) などが用いられる。市販耐熱鋼類の耐酸化限界温度即ち大気中酸化に安定な最高温度を純金属と比較して表 4-1 に示す。これらは、酸化による重量減少が $0.2 \sim 0.4 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{hr}$ 程度という一応の目安によるとはいえ、種々の資料に基づいて経験的、実験的に決められたもので、幅の広い漠然とした値になっている。実際の使用限界温度は、耐酸化限界温度より $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 低い温度となっていることが多く、設計温度もそれに従っている。繰返し加熱に対する抵抗性は酸化被膜の合金表面への密着性に強く支配され、その点から合金の熱膨張係数は低い方が望ましい。フェライト系耐熱鋼はオーステナイト系耐熱鋼より熱膨張が小さい点有利である。また、同じくオーステナイト系鋼でも、Ni 量が増すと熱膨張係数が低下し、熱抵抗性が高まる。イオウを含むガスに対する耐性の点でも、フェライト系鋼の方がオーステナイト系鋼より有利であると言われている。また、12% Cr 鋼になると 550°C 以下ではクリープ強さ、引張強さ、降伏点がオーステナイト系鋼よりも高いから、約 600°C 以下の耐熱鋼としてオーステナイト系鋼より有利である。しかし、 $650 \sim 700^\circ\text{C}$ をこえると、クリープ強さの低下が著しいことや溶接性が劣ることが欠点となる。オーステナイト系耐熱鋼には中温度で用いる 18Cr-8Ni 鋼からいっそう高温用の 23Cr-13Ni 鋼、25Cr-20Ni 鋼、あるいは 15Cr-35Ni 鋼などの組成の鋼があり、高温強度、高温クリープ抵抗が大きく、加工性、溶接性が良いのが特徴である。

表4-1 種々の金属合金の大気中酸化に安定な最高温度(酸化

による重量減少が $0.0002 \sim 0.0004 g/cm^2 \cdot hr$)

金属	主成分 (%)	大気中酸化に安定な最高温度 (°C)
Fe		500
Ni		800
Cr		900
Fe-Cr合金	4~6Cr	650
	8~10Cr	750
	12~14Cr	750~800
	16~18Cr	850~900
	25~30Cr	1050~1100
Fe-Cr-Ni合金	17~19Cr 8~10Ni	850~900
	17~19Cr 25~26Ni	1050~1100
	22~28Cr 12~16Ni	1000 1100
	24~26Cr 19~21Ni	1050~1100
	15~20Cr 30~35Ni	1050~1100
Cr-Ni合金	14~18Cr 60~65Ni	1000~1100
	12~20Cr 70~80Ni	1100~1150
	19~20Cr 77~79Ni	1150
	5~6.5Cr 0.6~0.8Al	800
	6.5~8.8Cr 1.2~2.0Al	900
Fe-Cr-Al合金	12~15Cr 2.5~3.5Al	900~1000
	18~20Cr 3~4Al	1200
	20~22Cr 3~5Al	1250~1300
	20Cr 5Al 1.5~3Co	1150~1300
Fe-1/2Mo鋼	30Cr 5Al	~1330
	0.5Mo	500~550
Fe-Cr-Mo鋼	1Cr 1/2Mo	550
	2 1/4Cr 1Mo	550~600
	5Cr 1/2Mo	600~650
18Cr-Si-Al	9Cr 1Mo	650~700
		1050
25Cr-Si-Al		1200

4-2 酸化性気体の種類による影響

酸化性気体の種類によって酸化速度は異なる。図4-6⁶⁾に、アームコ鉄を1000°Cで酸化した場合の酸化被膜(FeO層)

の平均厚さの測定結果を示すが、水蒸気、酸素、空気、炭酸ガスの順にはじめのガス中におけるほどFeの酸化が速く進む。しかし、Cr鋼、Cr-Ni鋼等になると必ずしもこの順序どおりにはいなくなる。¹⁾

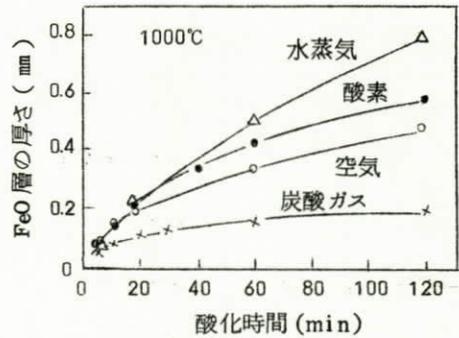


図4-6 アームコ鉄を1000°Cで各種気体中で酸化した場合のオキไซด์層の成長曲線(相山)

表4-2には、空気中にこれらのガスが少量混合しているときの影響を示すが、その

表4-2 鉄鋼の酸化量に及ぼす混合ガスの影響(900°C, 24hr,

重量増加 mg/cm^2) (Hatfield)

	軟鋼 (0.17% C)	18-8鋼 (17.7%Cr, 18% Ni)	軟鋼 / 18-8鋼
純空気	55.2	0.40	138
大気	57.2	0.46	124
純空気+2% SO ₂	65.2	0.86	76
大気+2% SO ₂	65.8	1.13	58
大気+5% SO ₂ +5% H ₂ O	152.4	3.58	43
大気+5% CO ₂ +5% H ₂ O	100.4	4.58	22
純空気+5% CO ₂	76.9	1.17	65
純空気+5% H ₂ O	74.2	3.24	23

影響は鋼種により異なっている。たとえば、空気中に5% CO₂+5% H₂O,あるいは5% SO₂+5% H₂Oが混在すると、軟鋼の酸化量はそれぞれ空気中の2倍,3倍に増加するが、18Cr-8Ni鋼ではそれぞれ10倍,8倍に増加し、酸化被膜の保護作用の害さ

れる程度が著しく異なっている。

これらの違いの原因を正確に説明することは困難であるが、考えられる原因は、各ガスによって酸素分圧が異なること、 H_2O 、 CO_2 、 SO_2 などが鉄鋼と反応して生ずるH、CO、Sの作用がそれぞれ異なること、或いは一時的に水酸化物、炭酸塩、硫酸塩あるいは亜硫酸塩を生じ、速やかに分解して2次的に酸化物に変わるとすれば、直接の酸化によって生ずる酸化物より多孔性であると考えられるが、その程度が塩の種類によって異なることなどである。

水蒸気は特に作用が強く、燃焼ガス中で耐熱鋼の耐酸化性が悪くなるのは主として共存する水蒸気のためであるといわれている。水蒸気が酸化速度を増す理由としては上記のほか、分解で生じた水素の影響、解離して生じた発生期の酸素のとくに活性な酸化作用、酸化物の O^{2-} の位置に OH^- が入ることに基づく陽イオン空孔濃度の増加、水蒸気酸化においてはスケールに Fe_2O_3 が存在せず格子欠陥の多い FeO が多く生ずること、などが原因として考えられている。¹⁾

4-3 イオウ化合物による腐食

イオウを含む H_2S 、 SO_2 などの化合物による腐食は、重油の燃焼ガス中でしばしば起こる。特に還元雰囲気中での H_2S による腐食は酸化性雰囲気中での SO_2 による腐食より著しいことが知られている。⁷⁾耐熱鋼が高温で H_2S と反応すると硫化物スケールを生ずるが、このスケールは酸化物と比べて剥離しやすく、また硫化物は一般に融点が低く、これが粒界に生じると粒界を侵して腐食を促進する。表4-3⁷⁾に代表的な硫化物の融点および共晶温度を示すが、対応する酸化物に比べ低くなっている。また図4-7には、 H_2S 雰囲気中でFe-Ni-Cr合金に生じる硫化物の融点と組成との関係を示している。FeにCrが添加されると硫化物の融点は高くなり、またNi量が増すと融点は低くなっている。これはNiSの融点およびNi-NiS等の系の共晶温度が低いためであるが、そ

表 4-3 硫化物の融点，共晶温度

硫化物の融点 (°C)		共晶温度 (°C)	
FeS ₂	分解	Ni-NiS	645
FeS	1,195	FeO-FeS	950
NiS	787	Fe-FeS	985
CrS	1,550	MnS-FeS	1,181
MnS	1,620	MnO-MnS	1,350
MnS ₂	分解		
MoS ₂	1,185		
SiS ₂	1,090		
SnS	880		

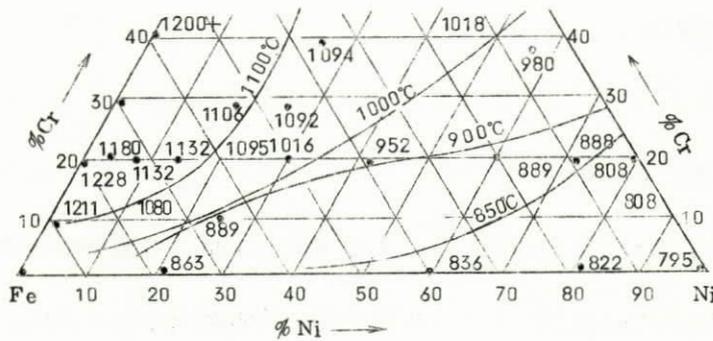


図 4-7 Fe-Ni-Cr 合金を H₂S 中に曝露した場合に生成する硫化物の溶融温

のため Ni を多く含む合金の腐食は一般に激しい。SO₂ の雰囲気でも，スケール中に硫化物を生ずることが多いので，イオウ含有量の多い重油を燃料とする場合，Ni を多く含む耐熱合金の使用はとくに注意を要する。H₂S の場合湿気の影響はあまり強くないが，SO₂ では湿気を含む場合硫酸の作用によって一般に乾燥 SO₂ よりかなり強い腐食が生ずることが知られている。¹⁾

図4-8³⁾にFeのS₂蒸気による445°C, 100hrの硫化に対する各合金元素の影響を示すが, Alの効果がもっとも大きい。鋳鉄についてはH₂Sによる900°C, 10hrの実験によると, Ti, Zr, W, Vも耐硫化性を改善する。⁸⁾また, 前述したが, フェライト系耐熱鋼の方が, オーステナイト系耐熱鋼よりも耐硫化性が良いことが知られている。¹⁾

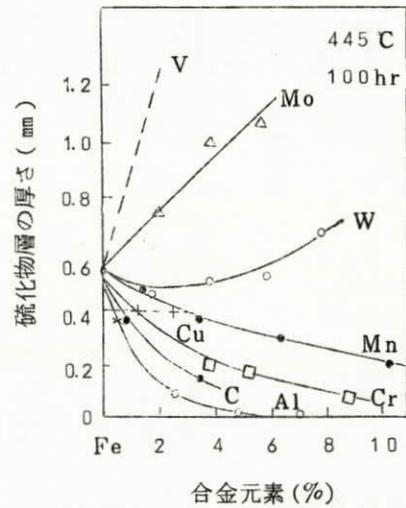


図4-8 二元鉄合金に対するSの作用(村上, 長崎)

4-4 バナジウム・アタック

重油を燃料とする場合, 重油中に有機物の形で含まれているバナジウムが燃焼によってV₂O₅(融点: 674°C)となるので, V₂O₅の融液によってボイラーチューブに激激な加速酸化が起きる。重油中の灰分は通常0.1%以下であるが, その中に含まれるV₂O₅の量は原産地によって異なり, 微量から80%以上までの広い範囲に変化しており, 中近東油では少なく南米原油では多くなっている。灰分にはその他アルカリ金属やイオウを含むことが多く, これらはNa₂OやNa₂SO₄を生成し, V₂O₅とより低融点な組成物を作るため, V₂O₅による加速酸化はイオウ分やナトリウム分によって大きく

表4-4 低融点酸化物とその共晶・複酸化物の融点

酸化物	融点(°C)	共 晶	共晶温度(°C)	複酸化物	融点(°C)
V ₂ O ₅	670	V ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	640	V ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃	816
		V ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃		V ₂ O ₃ ·Cr ₂ O ₃	850
		V ₂ O ₃ -CaO	621	V ₂ O ₃ ·3NiO	1,275
		V ₂ O ₃ -Na ₂ O	565, 573, 621	V ₂ O ₃ ·2Na ₂ O	~650
		V ₂ O ₃ -PbO	473, 704, 760	V ₂ O ₃ ·1.5Na ₂ O	580
		V ₂ O ₃ -K ₂ O	349, 440, 823	MoO ₃ ·V ₂ O ₃	760

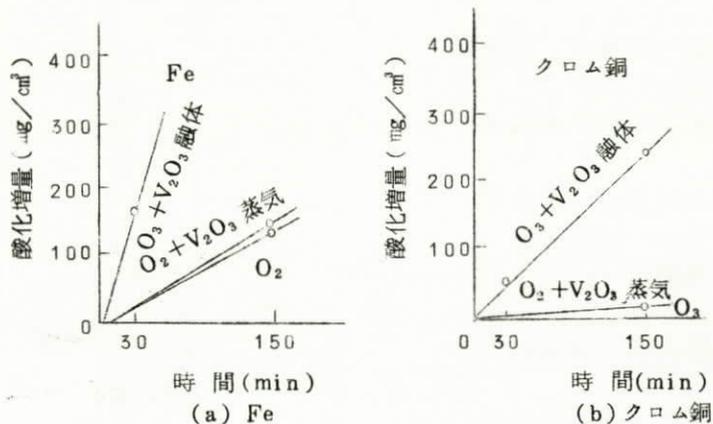


図4-9 FeおよびCr銅の酸化に対する V_2O_5 融液、 V_2O_5 蒸気の効果(Fitzerら)

影響される。表4-4⁹⁾はバナジウムを含む共晶、複酸化物の共晶温度と融点をまとめたものである。

図4-9¹⁰⁾はFeならびにCr銅の酸化に対する溶融 V_2O_5 の促進作用を示したもので、 V_2O_5 がガス状の場合には単に O_2 のみで酸化した場合と酸化減量は同程度であるが、 V_2O_5 が融液として存在しているときには酸化が著しいことがわかる。各銅種のバナジウムアタックに対する耐食性を

知るために、試片を15分ごとに

V_2O_5 融液内に漬けては酸化を繰り返すやり方で酸化試験を行った結果を図4-10¹⁰⁾に示す。また、これをもとにして、Cr, Ni, Siの添加量の影響を示したのが図4-11¹⁰⁾である。これから、Crは多量に加えたときのみ効果がある、NiはFeより若干よい程度である、Siがもっとも良く、6%の添加で十分よい耐食性

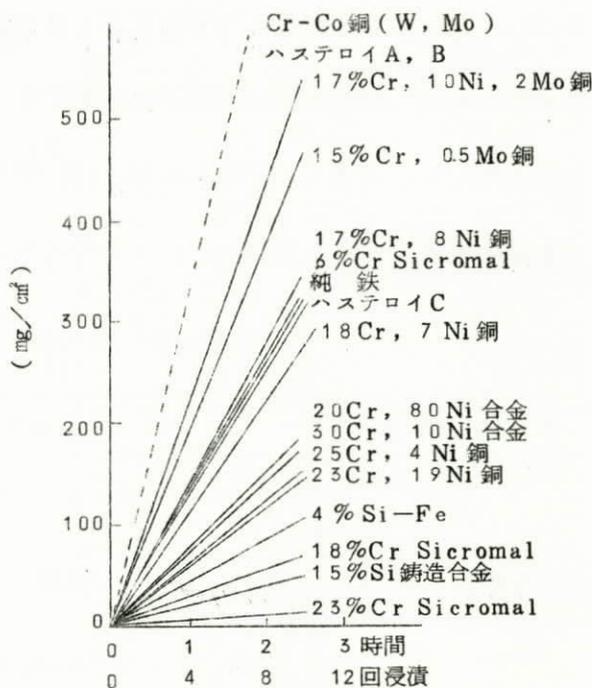


図4-10 V_2O_5 融液に浸漬した各種鉄鋼の腐食速度(925°C)(Fitzerら)

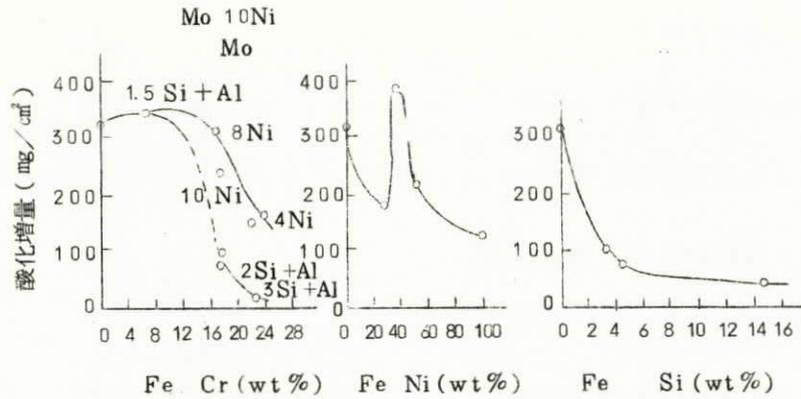


図4-11 V_2O_5 による鉄鋼の加速酸化に対する添加元素の影響(Fitzerら)

が得られる, などのことがわかる。 Cr_2O_3 が V_2O_5 に溶解, 反応するのに対し, SiO_2 は V_2O_5 と同じように酸性な酸化物で V_2O_5 融液中でも安定に存在しうるため, すぐれた耐食性を示すものと思われる。⁹⁾ Cr, Siのほか, Alもバナジウム・アタックに対する耐食性を高めることが知られている。⁷⁾ 他方, Moは耐食性を低める。⁷⁾

図4-12¹¹⁾には, 304ステンレス鋼に対する V_2O_5 腐食に及ぼす Na_2SO_4 の影響を示しており, Na_2SO_4 の量が15~20 mol%の範囲で急激に腐食量が増大している。この組成範囲は図4-13¹²⁾に示すような熔融温度と凝固温度の差, 融素吸収量が極大を示す組成範囲であり, 理論的には V_2O_5 6 mol と Na_2SO_4 1 molの組成比のものが $Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5$ を生成して余剰の酸素を合金面に供給するものと考え

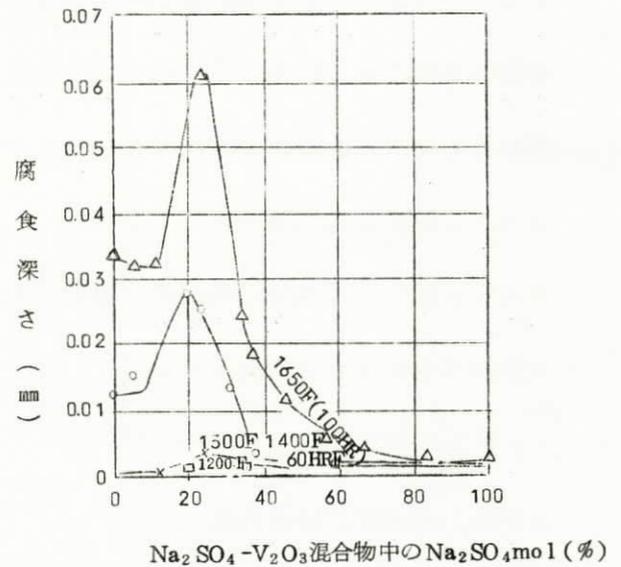


図4-12 304ステンレス鋼の大気中腐食におよぼす V_2O_5 Na_2SO_4 組成の影響

られている。⁷⁾

バナジウム・アタックに対する対策としては、(1)燃料中のバナジウム，アルカリ塩，イオウの除去，(2)耐食性材料の使用，(3)ガス温度および金属表面温度の低下，(4)低 O_2 運転，(5)バナジウム灰の融点上昇のため腐食防止添加剤（水酸化マグネシウムが現在一般に用いられている）の添加，(6)耐熱鋼板のプロテクタをあてる，などが考えら

れる。¹³⁾現在の高温高圧の蒸気条件のボイラにおいて，バナジウムの含まれている燃料を使用する限りにおいては高温腐食はさげがたいと考えられる。従って，少しでも激しい腐食を軽減することが残された対策と考えられる。なかでも上記の(4)と(5)，すなわち出来るだけ O_2 量を下げることと添加剤の使用が現状では最も効果ある対策と考えられている。材料の点からは，ステンレス鋼の中では25Cr-20Ni鋼が最も耐食性があり，さらに同じクローム含有量の材料を比較した場合 ニッケルの少ないものほど耐食性が高いことが明らかにされている。¹³⁾従って，高温腐食の面よりのみ考えれば高クローム鋼の使用が望ましいと言えるが，ボイラチューブとして使用する場合，耐食性の他に高温強度も要求されるため，高クロームのみを基準にして材料を選定することは危険である。例えば高クロームの材料を選定した場合，高温強度が下がり肉厚が厚くなって，結果としては表面温度がさらに上がる場合もある。

4-5 水蒸気による腐食

大容量火力発電プラントでは，タービンの蒸気条件として538°C または566°C 級の

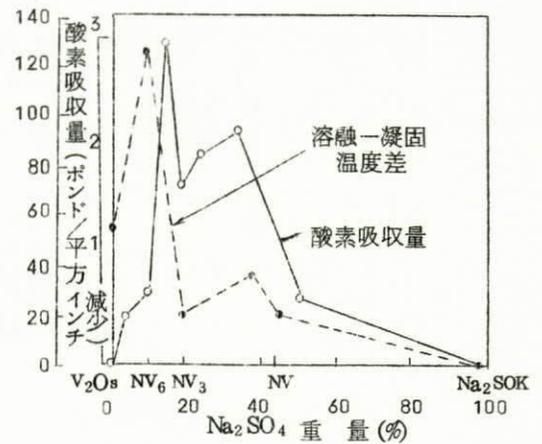


図4-13 $V_2O_5-Na_2SO_4$ 組成と熔融-凝固温度差および酸素吸収量との関係 (N:NaSO₄, V:V₂O₃)

ものを採用しており、それにとりま
 って、ボイラの過熱器管および再熱
 器管として18-8系ステンレス鋼
 管が多く使用されるようになってき
 ている。18-8系ステンレス鋼は、
 過熱水蒸気中、538°Cでは、年間
 0.1~0.2 mg/cm²の腐食しか生じ
 ないが、565°C以上ではかなり速

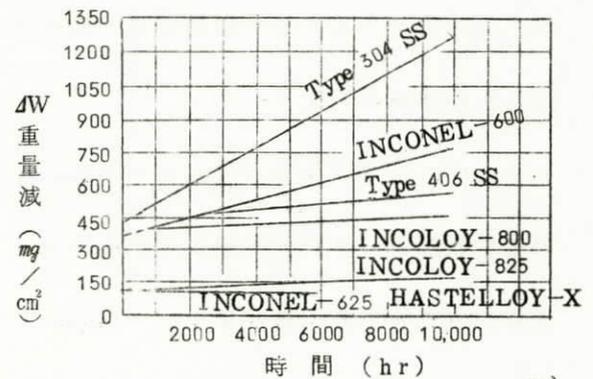


図4-14 1150°Fの過熱蒸気による腐食¹⁴⁾

く腐食されるようになり、1,000時間以後では図4-14¹⁴⁾に示されるようにほぼ一定の速度で腐食されるようになる。過熱器の使用される600~650°Cでは、大気中の酸化に比べ約10倍も激しい酸化が生じる。¹⁵⁾さらに問題な点は、18-8系ステンレス鋼管内面に水蒸気腐食により生成するスケールはきわめて剝離しやすく、特にボイラの起動、停止時の熱衝撃によって一斉に剝離し、過熱器管などの閉塞や噴破事故をしばしば発生させる原因になっていることである。

このトラブルはオーステナイト系鋼に特有の現象であり、フェライト系鋼ではスケールの剝離はほとんど問題にならない。この理由は、表4-5を見ればわかるように、オース

表4-5 物質別熱膨脹係数

種 別	鋼 種	平均熱膨脹係数 (200~600°C, 10 ⁻⁶ /°C)
ス ケ ー ル	(Fe ₃ O ₄)	9.1
フ ェ ラ イ ト 鋼	STBA 24	14.1
	STBA 26	12.5
オ ー ス テ ナ イ ト 鋼	SUS 27	18.7
	SUS 42	17

テナイト系鋼の熱膨脹係数がフェライト系鋼に比べて大きいため、スケール（主として Fe_3O_4 よりなる）の熱膨脹係数との違いが大きくなり、そのため熱衝撃の作用を強く受けるためである。図 4-15¹⁶⁾ に示すように、現用の STBA23 あるいは 24 合金鋼は高温における水蒸気腐食量がやや大きいので、これよりも耐水蒸気腐食性を向上させた高 Cr 系高強度フェライト鋼が開発できれば有効な対策の一つとなるであろう。

オーステナイト系ステンレス鋼の水蒸気腐食におよぼす Cr 量の効果は、図 4-16¹⁶⁾ のとおりで、25% Cr ステンレス鋼は現用の 18-8 系ステンレス鋼の 10 倍程度の耐食性を有する。従って、現用ステンレス鋼管をこのような高 Cr オーステナイト系鋼管に置き替えるのが現在では最も有力な対策と考えられるが、他方かなりのコストアップは避けられないので、これが実用化に際して最大の問題点になろう。

ステンレス鋼管内面に Cr または Ni メッキを行なうことにより、図 4-16 に併記されているように高 Cr ステンレス鋼と同程度の耐食性を持たせうる。しかし、この実用化は細径、長大管内面に均質なメッキを安定に施すプロセスの開発が前提となる。

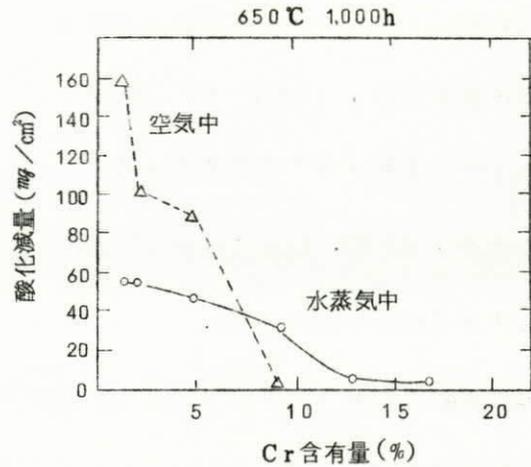


図 4-15 酸化量に及ぼすクロム量の効果

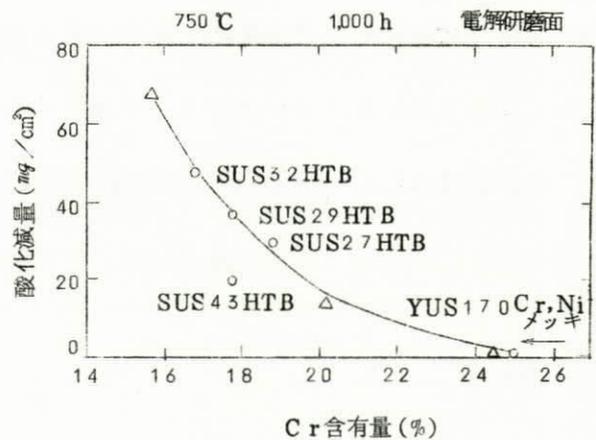


図 4-16 オーステナイト系ステンレス鋼の水蒸気腐食量に及ぼすクロム量の効果

ステンレス鋼では、図4-17¹⁶⁾に実験例を示すように、機械研磨面は酸洗面に比べて水蒸気腐食量がかなり小さい。¹⁷⁾¹⁸⁾これは冷間加工を行なうことによって結晶格子中の欠陥が増し、耐酸化性元素であるCrの拡散速度が大きくなるためとされている。¹⁸⁾しかし、ボイラ鋼管に耐水蒸気腐食性向上を目的として冷間加工を施しても、パネル組立後の熱処理によって転位が消失するおそれがあり、また冷間加工のままでは残留応力による応力腐食誘発のおそれもあるので、本法の実用化に当ってはなお検討を要する。

図4-15に示すように、ステンレス鋼においては結晶粒が細粒であれば耐水蒸気腐食性はかなり向上する。しかし、高温強度の点からは、結晶粒は粗粒であることが望ましく、とくに過熱器管に最も多く用いられているSUS29HTBでは、7番またはそれ以下の粗粒であることが規定されているため、単に水蒸気腐食性の面だけで粒度調整を行うことはかなり困難である。

合金成分からみると、図4-15および図4-18¹⁵⁾に示されているように、

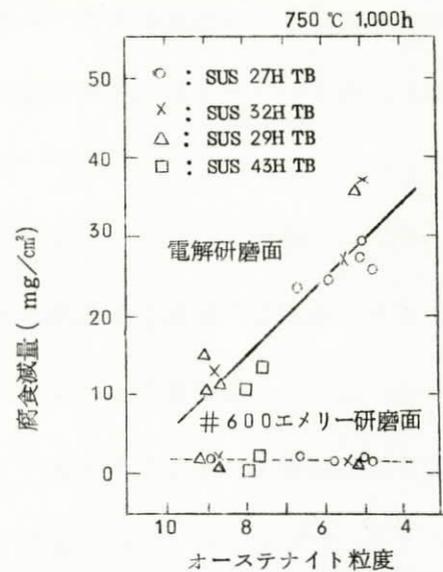


Fig 17 オーステナイト系ステンレス鋼の水蒸気腐食量に及ぼす結晶粒度の影響

		熱 処 理	A S T M結晶粒度
○	16Cr-10Ni	1150°C×10minA.C	3~5.5
△	16Cr-10Ni	1000°C×10minA.C	65~7(05 Siのみ55)
●	20Cr-13Ni	1150°C×10minA.C	3~5.5
▲	20Cr-13Ni	1000°C×10minA.C	8

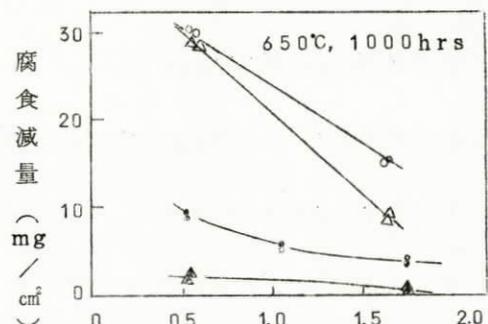


Fig 18 耐水蒸気酸化性におよぼすSiの影響

CrおよびSiの添加が有効であるが、過熱器管用材料としての諸性質からみれば、現在のところ25Cr-25Ni系鋼が適当であろうといわれている。¹⁵⁾

文 献

- 1) 森岡：“鉄鋼工学講座11，鉄鋼腐食科学”（荒木，金子，三本木，橋口，盛編，朝倉書店）P.1（1972）
- 2) 三島，山：“鉄と鋼”30，231（1944）
- 3) 村上，長崎：“日本金属学会誌”4，201（1940）
- 4) 三島，川勝，難波：“鉄と鋼”28，563（1942），三島，相山：“鉄と鋼”30，231（1944）
- 5) N.D.Tomashov(translated and edited by B.H.Tytell,I.Geld,H.S. Preiser),“Theory of Corrosion and Protection of Metals” MacMillan Co.,New York(1966)P.542
- 6) 三島，相山：“鉄と鋼”29，218（1943）
- 7) 西：“金属材料”8，30（1968）
- 8) 塩沢，中井，前田：“鉄と鋼”42，811（1956）；43，991（1957）
- 9) 笛木：“鉄鋼工学講座11，鉄鋼腐食科学”（荒木，金子，三本木，橋口，盛編，朝倉書店）P.166（1972）
- 10) E.Fitzer,J.Schwab：“Corrosion”102,16(1956)
- 11) G.W.Cunningham,A.des Brasunns：“Corrosion”12,389t(1956)
- 12) N.D.Philips,C.L.Wagoner：“Corrosion”17,396t(1961)
- 13) 火力発電技術協会関東支部ボイラチューブ事故調査委員会：“火力原子力発電”24,1177(1973)
- 14) G.P.Wazaldo,W.L.Pearl：Corrosion,21,355(1965)

- 15) 小若, 諸石: 金属材料, 12, (9) 10 (1972)
- 16) 東山, 松尾, 仕幸, 塩塚, 西: 火力発子力発電 24, 790 (1973)
- 17) W.E. Ruther et al.: Corrosion, 22, (5) 147 (1966)
- 18) M. Warzee et al.: J. Electrochem. Soc., 112(7) 670 (1965)

第5章 日本に於る材料開発のあり方。

第2, 3章において, 我々は蒸気タービンおよびガスタービンについて高効率化と材料の問題をケーススタディとしてとり上げた。

また, 第4章では別の側面として材料の耐食性の問題をとり上げた。これらいずれの場合においても我が国における技術水準設備水準は, 全体としては欧米に比較して数年の遅れがあることが指摘できよう。

このような技術水準の遅れは, 欧米における技術革新を学びとるのに専念せざるを得なかった我が国における技術開発の一般的状況が反映しており, 発電所等の大型設備の建設においてより顕著にあらわれていると考えられる。

既に指摘されているように, エネルギー利用効率のより高度化をはかる事が資源をもたない我が国の将来のエネルギー問題を解決してゆく上で基本的な課題となっている。このための技術開発は, 欧米におけるよりも我が国においてより強く要請されている。我々は, この調査を通じて, 高効率化をはかるにあたっての我が国における材料の研究開発の貧弱なことを痛感せざるを得なかった。

「必要は発明の母」とも云われるが, 強いニーズのあるところそれに努力を集中することによってその分野での技術開発においては先進的な役割を果たすことができよう。公害関連技術においては, 我々は公害に対する激しい世論の中で, 先進的な技術を生み出しつつある。エネルギー資源をもたない我が国においては, エネルギー有効利用の面において, 先進的な技術開発が要求されている。既に太陽温水器, 廃棄物のメタン酸酵等の分野においては, わが国は先進的な役割を果たしているが, このような副次的な分野のみならず基幹的な分野においても先進的な役割を果たすことによってエネルギー分野のみならず, 我が国の技術体系全体における後進性を脱するブレークスルーとなるであろう。

以上のような問題意識に立ち, 2~4章までのケーススタディをふまえた上でエネルギー

一利用の高効率化に関連しての材料開発のあり方について考察を加える。

5-1 わが国における材料開発の現状

わが国の技術開発に関してしばしば自省の意味を含めて語られるのは、革新的な技術を産みだすのは不得意であるが、既にでき上った技術の改良は得意であるという事である。

この一般的なパターンは、熱機関材料の分野においても特徴的に見受けられる。

たとえば、蒸気機関においては、わが国における入口蒸気条件はフェライト鋼の580°Cに抑えられてしまっており、アメリカ、西独の600~650°Cと比較したとき数年間の遅れがあることが指摘できよう。一方、第2章にも述べられているように、大型ロータ材の鋳造設備としては我が国は世界最大の500tの鋳造設備を保有している。また、ガスタービンにおいては開発の始まったばかりである。

このような跛行性において、我が国の材料開発を進めるにあたって最も遅れていると思われるものに、耐熱材料の自主開発の分野がある。第2、第3章で指摘したように、熱機関をより高効率なものとするためには、耐熱度の高い、経済的な材料を開発、実用化する必要がある。耐熱金属の開発においてその基礎データとなるものは高温クリープおよび腐食である。これらの基礎データの収集にあたっては、試料に荷重をかけ、高温状態で数万時間保ち、そのクリープ破断を観測する。このためには莫大な数のクリープ試験機を長期にわたって運転しなくてはならない。ところが我が国には、クリープ試験機は数千試料分しか設置されておらず現在稼働中の試験機数においては米国の数十分の一というのが現状である。

米国における耐熱材料の研究は、第2章で述べた1950年代の蒸気タービン事故に対する大規模なプロジェクト研究、第3章に述べた現在のガスタービンを生み出すに至った航空機用エンジンの開発、更には、宇宙開発、原子力開発等を主要な事として、材料科学を推進し、研究体制を作り上げてきたと云える。ここにおいて特徴的であるのは、これ

らの巨大プロジェクト研究においては新しい材料，材料試験法を開発することが前提として要求され，その開発のための投資を通じて材料研究における新しい経験を得，研究設備を設置し，問題解決に寄与するとともに，次のプロジェクトを推進するための地歩を築いてきたと云えよう。

一方，我が国においては，これらの革新技術の輸入，模倣においては，材料に対する基礎的な問題は解決済みであるため，材料研究においてはこれらの問題は看過されがちであり，従ってまたこれらに不可欠な設備は設置されないまま現在に至っている。これけまた，国の研究費配分の最近の傾向が，外国で開発された高価な機器の購入には比較的積極的であるが，クリープ試験機のように古くからある機器で特に高価ではないが多数並列運転することが要求されるような機器に対しては消極的であることと相まって，現状のまま放置するならば新材料開発の分野における欧米との水準の差は開く一方であろう。

さらに指摘されなくてはならないのは，我が国における材料研究，特に耐熱材料の研究における層の薄さと，研究の質の問題である。数万時間ものクリープ，腐食試験（1年は約9000時間である）を要し，その大部分は否定的な結果しか得ることのできない耐熱材料の開発研究は，産業界においては外国で得られたものの模倣の方がコストが安い可能性があることのために見送られ，大学，研究所においては，成果の出るまでの時間の長いために敬遠されがちである。このような事態は，高度成長の時代に輸入された *publisher perish* の風潮によって加速されたものであろうが研究者の社会的責任という原点に立ち帰って反省すべき問題を含んでいる。

研究者の主体的問題と関連して産業界，特に *user* の態度についても指摘せざるを得ない。研究者にとっては上述のように厳しい環境の下でも，我々は将来に向けての発展の芽を持っていることを指摘できる。たとえば，東京大学，藤田教授の開発した TAF 鋼，日本鋼管の 18-8 Ti, Nb ステンレス鋼等はそれらの成果である。しかしながら，これらの成果も，海外で注目されて始めて採り上げられているのが現状である。この最大の原因は，

特に発電機のような大型装置のための材料としては海外で用いられたものしか用いようとしないうserの態度にある。新しく開発された材料を用いた場合の事故の可能性を恐れる消極性がこのような態度を生み出し、研究者に対しても新材料の開発に対して消極的な態度をとらせることとなり、これが又、研究設備を貧弱なまま放置することとなり、国産技術に対する信用の低下に結び、userの消極的な態度にも結がるという悪循環となっている。

5-2 材料開発の体制づくりのために。

前節で述べた悪循環は、明治以来技術輸入の歴史の上に形成されてきたものであり、一朝一夕には改めることは困難であろう。しかし、逆に、この悪循環より脱することができれば、我が国の材料のみならず技術開発全体に及ぼす波及効果は大なるものがある。

ここで、我々は、米国における耐熱材料の研究が1950年代における連続事故の発生とその解決にあたってプロジェクト研究をメルクマールとしていることを想起せざるを得ない。このような事故の経験とそれを克服してゆく努力とこそが、その国の技術水準の底力ともなっている。

このような等点より、我々は大規模な材料開発を伴う大型プロジェクトを設定し、それを推進することを材料開発の体制を作ってゆくための第一歩として提案したい。そのような大型プロジェクトとしては、たとえば次のようなものが考えられる。

- (1) 蒸気温度650~700°Cの蒸気タービンの開発
- (2) 入口ガス温度1,250~1,300°Cのガスタービンの開発
- (3) 多目的原子炉の高温化
- (4) MHD 発電用の材料の開発

これらのプロジェクトにおけるリスクは大きく、綿密な準備作業、長期にわたる開発研

究；さらに長期間の試運転を経てはじめて実用化の目途をつけることができよう。また、試運転時における不測の事故も起り得るであろう。このような大規模なプロジェクトにおいてはこうしたリスクは不可避のものであり、関連業界にそのリスクを負担させるやり方では、革新的な技術開発力の養成はおぼつかないと云えよう。従って、これらのプロジェクトは国家的規模において行われるべきであろう。

また、これらのプロジェクトの推進においては、材料のサーベイ、開発に力点を置くことが必要であり、Co-ordinating team の中に材料に関する判断のできる人材を配置することが必要であろう。

いずれにせよ、失敗の経験を伴いつつ、新しい材料を開発し、実用化にまで成功させる経験を積み重ねること以外にわが国における材料研究、開発の底力を形成する道はないであろう。