高温熱交換器用耐熱ステンレス鋼板 「NAR-AH-7」の開発

西山佳孝¹⁾ 大塚伸夫²⁾
来村和潔³⁾ 阿部 賢^{**}

1. はじめに

地球温暖化問題の解決にむけた二酸化炭素の排出量削減取り組みやエネルギーの安定供給の観点から、新エネルギー技術、省エネルギー技術が盛んに研究されている。天然ガスを燃料とした中小型ガスタービンや燃料電池、さらにはそれらの複合システムもそのひとつであり、高効率化や熱電併給による総合効率向上が検討されている⁽¹⁾⁽²⁾。高効率化を実現するひとつの技術として排熱の有効利用があり、特に燃焼に用いる空気や燃料を燃焼排ガスと熱交換することで予め温めることが重要となる。しかしながら、800℃以上の燃焼排ガスとなる高温熱交換器(レキュペレータ)に用いられる材料は、(1)天然ガスの燃焼排ガス中の水蒸気含有量が高いため、大気中に比べ酸化が早くなる、(2)板厚の薄い(薄肉)鋼板で構成されるため材料が“焼損”する、という高温酸化が問題となる。さらには、分散型電源として運用する場合、(3)DSS(Daily Start-up and Shut-down)モードの頻繁な加熱-冷却により材料表面に形成する酸化スケールの剥離が加速されるため、従来の耐熱ステンレス鋼板では適用できない過酷な環境となる。通常高温ガス雰囲気において材料は酸化され表面は酸化スケールに覆われるのに対し、焼損は材料板厚全体がスケール化する現象である(図1)⁽³⁾。このような加速度的な酸化挙動は材料を短命化するのみならず、機器の信頼性を大きく損なうものとなる。筆者らは今回、高温熱交換器の実用化を可能にした耐熱ステンレス鋼板を開発したので、その概要を紹介する。

図1 0.1 mm 厚の SUS310S 鋼板で見られた焼損⁽³⁾.
(3% O₂-9% CO₂-16% H₂O-N₂ 中1000℃×500 h 加熱)

2. 従来技術

焼損は薄肉鋼板において発生する特異な現象である。図2に示すように、材料を高温で加熱すると表面に酸化スケールが形成する。Cr を含有するステンレスでは、一般に鋼中のCr が外方に拡散し酸素と結合し Cr₂O₃ を主体とする酸化物となる。酸化スケールの直下は酸化物として消費されたCr 量に相当するCr の濃度低下(Cr 欠乏層)がおこる。板厚が十分厚い場合は母材からのCr の供給が維持できるが(図2左)、薄肉材の場合は供給しうる母材Cr 量が制限され、長時間の使用において枯渇する(同右)。その結果、Cr₂O₃ の形成維持が困難となり保護性に乏しいFe 主体の酸化物を形成し加速度的に酸化が進行する。Cr 枯渇は板厚が薄いほど早期に発生するため耐久性が著しく低下する。Cr の消費はCr₂O₃ の成長速度に依存することから、この成長を抑制することが有効となる。一般に酸化スケールは時間に対し放物線則に従い成長するため、放物線速度定数 k_p をいかに低減するかが重要となり、従来はSi を添加し Cr₂O₃ と母材界面にSiO₂ を形成することが図られた。しかしながら、Si 添加は母材の高温加熱中の組織安定性や溶接性を阻害するため高温構造材料として適切ではない。Al を添加し Cr₂O₃ に代わりAl₂O₃ を形成する試みもあるが、オーステナイト系ステンレ

* 住友金属工業株式会社総合技術研究所

1) 鋼管研究開発部 主任研究員 2) 主監部長研究員

3) 物性・分析研究開発部 副主任研究員

** 株式会社住友金属直江津カスタマー技術部 参事
Development of Heat Resistant Stainless Steel Sheet [NAR-AH-7] for Advanced High-Temperature Recuperators;
Yoshitaka Nishiyama*, Nobuo Otsuka*, Kazuyuki Kitamura*, Masaru Abe** (*Sumitomo Metal Industries, Ltd. **Sumitomo Metals (Naoetsu), Ltd.)

2009年10月29日受理

図2 薄肉鋼板で問題となる焼損メカニズム。

ス鋼へのAl添加は組織安定性、溶接性および製造性の課題が大きく実用化に至っていない。そこで、これら特性を劣化させることなく焼損を回避するために、 Cr_2O_3 の成長を本質的に抑制することを本開発のターゲットとした。

3. 開発鋼の特徴

開発鋼の代表的な化学成分を表1に示す。酸化スケール成長を抑制するには Cr_2O_3 中の物質移動、すなわちイオンの拡散または電子の移動を低減する必要がある。そこで、酸化物中に結晶構造の不均一場を作り、応力状態を高めることでイオンの粒界拡散を低減させるとの着想に立ち、酸素との親和力が高く(酸化物生成の標準自由エネルギー変化が小さい)、かつイオン半径が大きい元素を探索した。その結果、RE(希土類)元素がその役割を担うことに注目した。REは酸化スケールと母材の界面密着性を高めることは知られているが⁽⁴⁾、酸化物中イオンの拡散への効果があることを明らかにした。このような効果を発揮するために、REは0.03%程度を必要とすることを見出したことが本開発鋼の最大の特徴である。なお、本開発鋼ではRE元素としてLa, CeおよびNdを採用している。REがイオン拡散を抑制する作用機構については次節で詳しく述べる。

天然ガス燃焼排ガス中で酸化試験を行った結果を図3に示す。800℃以上の高温において開発鋼は従来鋼のSUS310Sより大幅に酸化増量が低減している。一例として、900℃×500h酸化後の酸化スケール断面を図中に示す。開発鋼の酸化スケールは約6μmと薄く、成長速度が抑制されていることがわかる。酸化試験から得られた k_p を基に、5万時間加熱(DSSモードで半日運転の場合、約10年に相当)を想定した推定耐熱上限温度から、本開発鋼の耐熱温度はSUS310Sより100~150℃優位であり、0.2mm厚で約950℃での適用が期待できる。成長速度抑制と同時に重要なスケール剥離挙動を評価した結果⁽⁵⁾を図4に示す。アコースティックエミッション(AE)は材料中の局所的な変化で発生する弾性波を“*In-situ*”で検出する手法であり、スケールの剥離発生を微視的に観測できる⁽⁶⁾。RE添加および無添加鋼に対し、900℃で20h酸化後の冷却過程において測定を行った。RE無添加鋼は冷却温度差が300℃(600℃に相当)以上から急激にAEイベント数が増加するのに対し、RE添加鋼はイベント数が小さく剥離が抑えられている。

表1 開発鋼の代表的な化学成分(mass%)。

鋼種	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Nb	N	RE
開発鋼	0.05	0.4	0.8	0.5	17.4	26.0	0.1	0.21	0.03
SUS310S	0.05	0.6	1.2	—	20.3	24.8	—	0.02	—

図3 開発鋼と従来鋼の酸化挙動の比較(3% O_2 -9% CO_2 -16% H_2O - N_2 中、各温度500h試験)。

図4 “*In-situ*”-AE法による冷却時のスケール剥離の測定⁽⁵⁾。(大気中、900℃×20h加熱後に炉冷)

開発鋼は800~1000℃の高温で使用されるため、上記特性のみならず高温クリープ強度、高温疲労強度、加熱中の組織安定性および溶接性も重要となる。SUS310Sは高温強度が十分でなく、薄肉設計とした場合に高温使用中で容易に変形する。そのため、本開発鋼はNおよびNbを活用することで高温強度の向上を目指した。Nは固溶強化として高温強度を高めるほか、一部はNbおよびCrと結合しNbCrNを鋼中に微細分散する。この窒化物は析出強化として寄与する。さらに、高温加熱中の組織安定性および溶接性を考慮した合金設計を行い、成分を最適化した。

4. 酸化スケール成長に対するRE元素の作用機構

RE元素が Cr_2O_3 酸化スケールの成長速度を低減させる理由として、酸化物粒界近傍における結晶構造の不均一場の形成によると考える。この機構をより明確にするため、高温加熱時の酸化スケール中に発生する応力をラマン分光法により

図5 “In situ” ラマン分光測定による Cr_2O_3 スケール中の成長応力 σ_g 測定⁽⁷⁾(大気中900℃加熱).

測定した。図5はRE元素添加および無添加鋼に対し、大気中900℃でIn-situによる分光測定を行った結果⁽⁷⁾である。縦軸はラマンスペクトルの Cr_2O_3 ピーク中心波数からのシフトおよび換算した応力(右軸)を示す。一般にステンレス鋼上の酸化スケールには成長とともに圧縮方向の応力が発生する。測定より24 h加熱後のRE無添加鋼の成長応力は0.7 GPaに対し、RE添加鋼では1.2 GPaに達することがわかった。このことからイオン半径の大きい元素が酸化物の結晶粒界に偏析することで結晶構造に大きなひずみが生じ、その結果圧縮応力が高まったと考える。図6⁽⁷⁾に示すように応力状態はその中のイオンの拡散に影響を及ぼす。すなわち、圧縮応力が高くなるほど酸化物粒界を通した Cr^{3+} および O^{2-} イオンが拡散し難くなる。このように、ステンレス鋼板上に生成する Cr_2O_3 の局所構造制御を行うことで、その成長速度を低減することが可能となり、800℃以上の高温ガス環境下において薄肉ステンレス鋼板を適用することに成功した。

5. 実用化状況

本開発鋼はすでに実用化、量産されており、たとえばガスタービンの燃焼空気予熱器として適用されている(図7)。同製品を用いることでガスタービンからの排熱を有効に回収することができ高効率化に大きく寄与している。また、高温作動形の燃料電池(熔融炭酸塩形、固体酸化物形)とガスタービンの複合システムも検討されており、排熱回収の鍵となる高温熱交換器への適用がすでに検討されている。このように、地球温暖化防止のための二酸化炭素排出の低減に積極的に取り組む新エネルギー、省エネルギー技術を支える材料として貢献している。

6. 対外発表および特許

開発鋼に係る研究は、金属学会講演大会における10件の発表をはじめ国内外で多数発表があり、論文誌等への投稿もされている⁽³⁾⁽⁶⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾。特許は特開2003-171745号公報や国際

図6 RE元素添加による酸化スケール成長速度低減の考え方⁽⁷⁾.

(a) RE元素無添加, (b) RE元素添加

図7 開発鋼が適用されたガスタービン用高温熱交換器。

公開 WO 2006/109727をはじめとして、関連特許は5件出願されている。うち3件は国内ですでに成立している。

文 献

- (1) METI: 技術戦略マップ2008.
- (2) DOE: Annual Report 2007.
- (3) N. Otsuka, Y. Nishiyama and T. Kudo: Oxid. Met., **62**(2004), 121-139.
- (4) D. P. Whittle and J. Stringer: Phil. Trans. Roy. Soc., London, **A295**(1980), 309.
- (5) 来村和潔, 西山佳孝, 大塚伸夫, 工藤赳夫: 日本金属学会2004年秋期大会シンポジウム講演概要 S3・6.
- (6) 西山佳孝, 来村和潔, 工藤赳夫, 大塚伸夫: 日本金属学会誌, **71**(2007), 55-60.
- (7) 大塚伸夫, 西山佳孝, 来村和潔, 工藤赳夫: 日本金属学会2004年秋期大会シンポジウム講演概要 S3・5.
- (8) K. Kitamura, Y. Nishiyama, N. Otsuka and T. Kudo: Mater. Sci. Forum, **522-523**(2006), 489-496.
- (9) K. Kitamura, Y. Nishiyama, N. Otsuka and T. Kudo: CORROSION /2007, no. 7466(Houston, TX: NACE, 2007).