

低炭素社会に貢献する 高効率火力発電用材料技術

Contribution to Low-carbon Society of Materials Technology for Highly Efficient Thermal Power

今野 晋也

Imano Shinya

上原 利弘

Uehara Toshihiro

佐藤 恭

Sato Takashi

金枝 雅人

Kaneeda Masato

日立グループは、火力発電プラントからの二酸化炭素排出量削減を目的に、発電効率向上に寄与する新しい蒸気タービン材料、およびガスタービン材料の開発を進めている。蒸気タービン材料では、蒸気温度を100°C以上高め、大幅な発電効率の向上を可能とする新しいNi基合金の開発と、実機模擬部品の試作・評価を進めている。ガスタービン材料では、燃焼温度の向上と冷却空気の削減に寄与する単結晶材料、および強度と製造性に優れたNi基ディスク材料の開発を進め、単結晶合金については、実機での実証試験を完了させ、発電効率の向上に寄与する見通しを得た。また、二酸化炭素を回収貯留する技術で重要な材料となる二酸化炭素回収材では、吸収特性の改善と回収エネルギーの低減が期待できる新しいアミン系二酸化炭素化学吸収液を開発している。さらに、回収エネルギーの低減が期待される固体吸着材の開発を進めている。

1. はじめに

火力発電の発電量は、世界的に今後も増加する見通しである。日立グループは、石炭を燃料とし、ボイラで蒸気を発生させて蒸気タービンを駆動する石炭火力蒸気タービンプラント、天然ガスや重油などを燃料とするガスタービンプラントの開発を進めており、いずれのプラントでも、二酸化炭素排出量削減の観点から大幅な発電効率の向上が求められている。また、排出される二酸化炭素を吸収・貯留するCCS (Carbon Capture and Storage) 技術も期待され、研究開発が加速化している。日立グループは、これに対応し、火力プラントからの二酸化炭素排出量を大幅に削減することを目的に、石炭火力蒸気タービンプラント材料、ガスタービン材料、CCS材料の開発を進めている。

ここでは、低炭素社会に貢献する高効率火力発電用材料技術として、発電効率の向上に寄与する石炭火力蒸気タービンプラント材料とガスタービン材料、二酸化炭素を吸収・貯留するためのCCS材料の開発状況について述べる。

2. 石炭火力蒸気タービンプラント材料

石炭火力発電の主流である蒸気タービンプラントでは、蒸気温度を高くすることで、発電効率を向上させることが可能である。日立グループは、これまで高温部材に用いていたフェライト鋼をNi (ニッケル) 基合金に置き換えることで、主蒸気温度を従来の600°Cから700°C以上に向上させるA-USC (Advanced Ultra-supercritical) 蒸気タービンプラントの開発を進めている。Ni基合金では、Niを主成分とする γ 相中に γ 相の規則相である γ' 相を整合に析出させることで、極めて高い高温強度を得ることができる(図1参照)。一方、従来のフェライト鋼と比較して、コストが高く、大型部品の製造が困難であるという問題がある。そこで、コストと製造性に優れたNi基合金を開発し、700°C級A-USCプラントへの適用に向け、実機模擬部品の試作、溶接試験などを進めている。また、さらなる蒸気温度の向上を可能とするために、製造性を700°C級A-USC材と同等に保ちながら耐用温度を800°Cまで向上させることを目的とした、新しいNi基合金の開発を進めている。

2.1 700°C級A-USC用タービンロータ材料

従来のフェライト鋼を超える耐熱温度を持つ材料とし

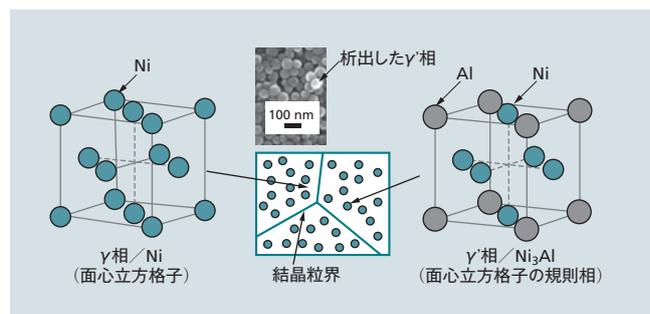


図1 | γ' 相を析出させた開発合金組織

高強度Ni基合金では、 γ 相中に γ' 相を析出させることで高い強度を得ている。

て、Alloy706 [Ni-16Cr(クロム)-36Fe(鉄)-3Nb(ニオブ)-1.7Ti(チタン)-0.2Al(アルミニウム)/mass%] が知られている。この材料は、Ni基合金としては鍛造に用いる大型鋼塊の製造性と鍛造性に優れるため、現在、大型ガスタービンのディスクに用いられている。Alloy706は、ガスタービンディスクの使用温度域である600°C以下で優れた強度特性を示す。また、Feを多く含むことから、一般的なNi基合金と比較して素材コストが安いという特徴がある。しかし、Alloy706の耐用温度は650°C程度であり、700°C級A-USCのロータシャフトには適用できないという課題があった(図2参照)。

日立グループは、計算状態図を用いた合金設計手法によってAlloy706の成分を改良し、耐用温度を700°C以上に向上させた。さらに、計算状態図を用いて偏析欠陥が発生する駆動力 $\Delta\rho$ (凝固時に液相内に生じる密度差¹⁾)を予測する技術を確立した。これらの手法によって化学成分の調整を行い、 γ' 相の安定性を保ちながら偏析欠陥の発生の抑制を図った。Alloy706について、AlとNbの添加量の和を一定としながらAlの添加量(X)を変化させた場合に、



図2 | 蒸気タービンの模式図(高圧タービン)

高温高圧の水蒸気によって動翼が植わるロータシャフトを回転させ、発電機を駆動する。

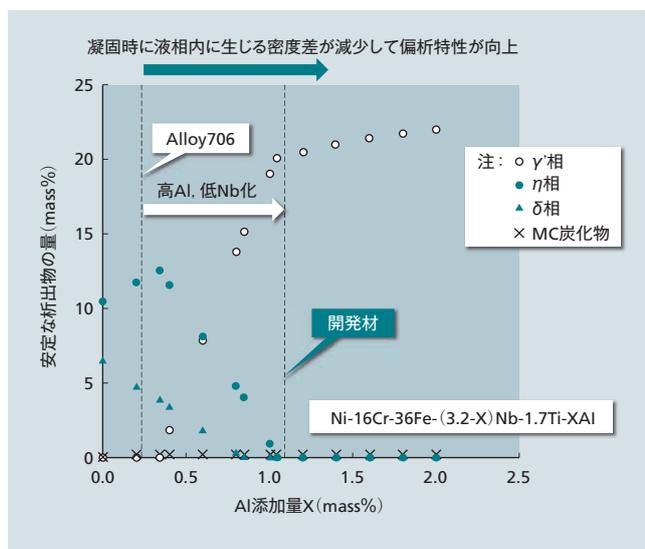


図3 | 700°Cで安定な析出相と大型鋼塊の製造性

従来材に対してAlの添加量を増加させ、Nbの添加量を減少させることで、 γ' 相の安定性と偏析特性が向上した。

安定状態で析出する析出物の種類と量を図3に示す。Alloy706では、Nbを多く含み強度に寄与しない η 相と δ 相が安定であるが、Alの添加量を増やしてNbの添加量を減少させた開発材では、高温強度に寄与する γ' 相が安定となっていることが分かる。また、Alを増加させてNbを減少させることで、凝固時に液相内に生じる密度差が小さくなり、開発材では偏析特性も改善されている。

現在、開発したNiFe基合金(Ni-16Cr-36Fe-2Nb-1.7Ti-1.2Al/mass%)の製造性評価と長時間強度試験を進めるとともに、A-USCタービンロータへの適用に向けた実機模擬部品の試作と評価を行っている。開発材を用いて製造した大型鋼塊(外径1,050 mm, 重量約20 t)の外観を図4に示す。鋼塊断面の調査で欠陥は確認されず、健全な鋼塊を製造できることが確認された。製造した大型鋼塊を用いて試作したタービンロータシャフト鍛造素材の外観を図5に示す。

開発したNiFe基合金のラボ(laboratory)材と、試作したタービンシャフトから採取した試験片を用いて行ったクリープ試験の結果を図6に示す。クリープ試験では、試験片に温度一定の条件で一定の応力を付加し、試験片が破断する時間を評価する。ラボ材については、4万時間以上の試験を継続しており、長時間の強度安定性を確認している。また、試作したタービンシャフトから採取した試験片の破断時間は、ラボ材と同等以上となっている。これらの



図4 | 開発材で試作した大型鋼塊

合金成分の改良により、偏析欠陥のない大型鋼塊の製造が可能になった。



図5 | 開発材によって試作したタービンロータシャフト鍛造素材

試作した大型鍛造素材から採取した試験片の機械的性質は、ラボ材と同等以上であった。

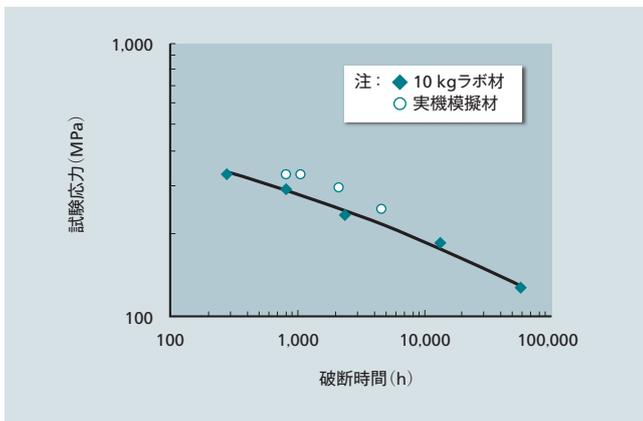


図6 | 開発材のクリープ試験結果(試験温度700°C)
5万時間を超える試験を行い、開発材の長時間信頼性を評価している。

結果から、開発材の700°Cにおける10万時間推定クリープ破断強度は100 MPa以上と評価している。この開発材を用いたロータシャフトについて、2015年以降に700°Cでの回転試験を実施し、信頼性を実証する計画である。

2.2 耐用温度800°C級鍛造材料

γ' 相は強度向上に寄与するが、鍛造中に γ' 相が析出すると鍛造性が悪化する。 γ' 相は高温で不安定となり、 γ' 相固溶温度以上で消失するため、それ以上に加熱することで鍛造しやすくなる。しかし、タービンロータやボイラ配管などの大型品の鍛造では、鍛造中の温度低下が避けられないことから、鍛造性を向上させるためには、 γ' 相の固溶温度を低くし、鍛造できる温度範囲を広くする必要があり。従来のNi基合金の γ' 相固溶温度と700°Cにおける γ' 相の析出量の関係(計算状態図による計算値)を図7に示す。 γ' 相固溶温度が下がると700°Cにおける γ' 相の析出量が減少し、高温強度と鍛造可能温度の低減がトレードオフになっていることが分かる。したがって、使用温度での γ' 相の析出量を増加させることで強度を向上させた合金では、 γ' 相固溶温度が上昇して鍛造性が悪化するため、

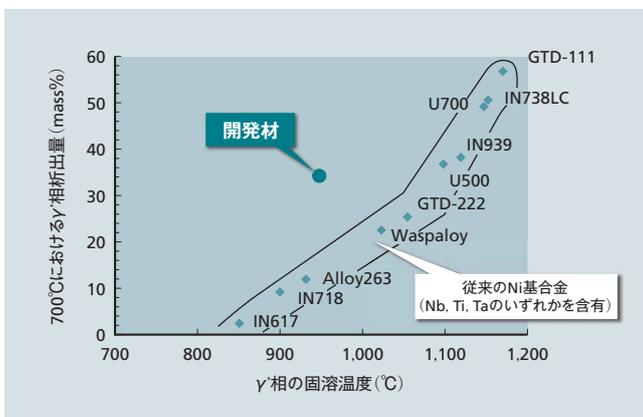


図7 | γ' 相の固溶温度と700°Cでの析出量の関係
使用温度での γ' 相の析出量を増やすことで高温強度が向上するが、 γ' 相固溶温度が高くなり、熱間鍛造性が悪化する。

強度と鍛造性を両立させることは困難であった。

日立グループは、 γ' 相の安定性の温度依存性に及ぼすNb, Ta(タンタル), TiとAl添加の影響を計算状態図によって解析した。その結果、従来のNi基合金に γ' 相を安定化させる元素として添加されているNb, Ta, Tiを無添加とし、Alのみで γ' 相を安定化させることで、固溶温度を低く抑えながらも使用温度での γ' 相析出量を大幅に増加させられることを見いだした。また、この知見に基づき、新しいNi基合金[Ni-23Co(コバルト)-18Cr-8W(タングステン)-4Al/mass%]を開発した。開発材の γ' 相固溶温度は950°C以下であり、ボイラ大径管などの製造実績があるAlloy263と同等であるが、700°Cにおける γ' 相の析出量は、Alloy263の2倍以上である。

従来材と開発材について、温度と γ' 相析出量の関係を計算した結果を図8に示す。欧州で採用が検討されている材料で最も高強度なAlloy740と比較すると、開発材の γ' 相固溶温度は約100°C低く、700°Cにおける γ' 相析出量は、約1.8倍である。鍛造可能温度の低減と高温耐熱性の向上が両立されていることが分かる。さらに、開発材では、前述のNiFe基合金と同様に、計算状態図を用いた手法によって偏析欠陥の発生を抑制できるように成分を最適化した。

開発材を用いて製造した外径800 mmのVAR(Vacuum Arc Remelting)法によって製造した鋳塊と、その鋳塊を熱間鍛造することで作製した鍛造材の外観を図9に示す。鍛造材の断面観察、超音波検査において、偏析欠陥、クラックなどの欠陥は検出されなかった。また、試作した鍛造材の破壊調査により、クリープ強度が小型鍛造材と同様に優れていることを確認した。さらに、試作した鍛造材を用いて、商用製管設備において、熱間加工および冷間加工によるボイラ小径管の試作を行い、製造性に優れていることを実証した。ラボ材およびボイラ小径管から採取した試料の

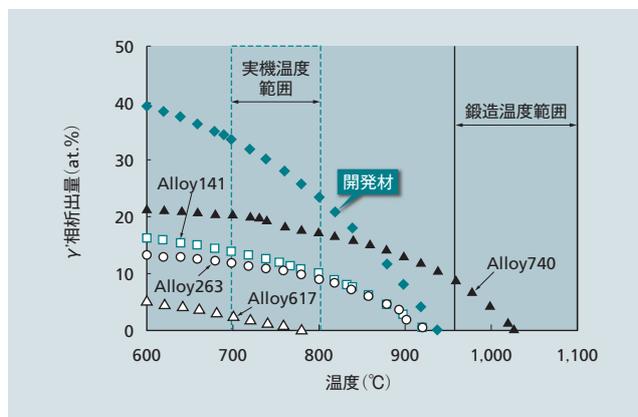


図8 | 温度と γ' 相析出量の関係
開発材は γ' 相固溶温度を従来材と同等としながらも、使用温度における γ' 相析出量を大幅に増加させている。

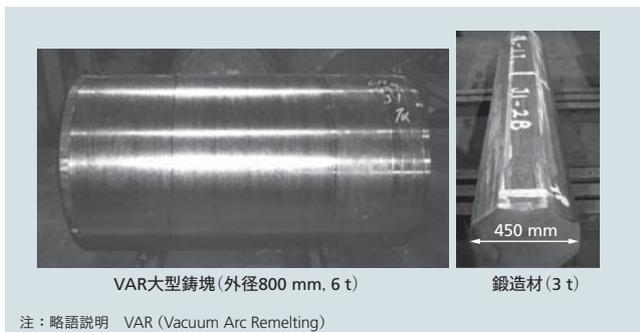


図9 | 試作した大型鋳塊と鍛造材

開発材を用いて外径800 mmの大型鋳塊を試作し、また、それを用いた3 tの鍛造材の試作に成功した。

クリープ試験の結果、700°Cにおける10万時間推定クリープ破断強度は約270 MPaであり、また、800°Cにおける10万時間推定クリープ破断強度は約100 MPaであった。開発材のクリープ強度は、国内でボイラ小径管および大配管の候補材となっている材料と比較して2倍～3倍のクリープ強度を有するため、700°C級のボイラ小径管および大径管に適用した場合、小径管および大径管を大幅に薄肉化してコスト低減に寄与することが期待できる。

3. ガスタービン材料

ガスタービンの効率向上を図るうえでの材料開発の課題は、タービン翼や燃焼器部品に用いられるNi基合金の耐用温度の向上である。これらの部材の耐用温度の向上により、燃焼温度の向上だけでなく、冷却空気の削減による効率の改善が可能となる。日立グループは、特に耐熱性が要求される単結晶タービン動翼材料の耐用温度の向上と、タービンディスクの耐用温度の向上を可能とするNi基鍛造ディスク材料の開発を進めている。

3.1 単結晶タービン動翼材料

単結晶合金は、多結晶の普通鋳造合金や一方向凝固合金と比較すると、高温でも強度を保ち、酸化しにくいなどの優れた特性を有する材料である。航空機用エンジンの動翼材などのほか、近年では、大容量の発電用ガスタービンの動翼にも適用されている。しかし、発電用ガスタービンの動翼は、航空機用エンジンの動翼よりも大型で複雑な冷却構造のため、鋳造時に単結晶動翼特有の欠陥が発生しやすい。そのため歩留りが低く、製造コストが高くなることが課題であった。

このような背景から、日立グループは、単結晶材の合金の組成に着目し、W、Taなどの組成を最適化することで素材コストを低減するとともに、微量元素の添加量を最適化し、単結晶翼特有の欠陥を抑制して材料に対する信頼性を向上させた²⁾。また、鋳造条件の最適化によって欠陥発

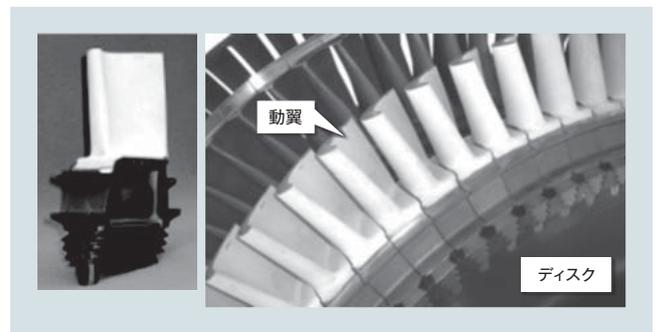


図10 | 実機試験を行ったガスタービン動翼

開発した単結晶動翼を示す。さらに耐久性を向上させるため、熱遮蔽セラミックコーティングを施工している。

生率を低減した。欠陥に対する信頼性の向上と欠陥発生率の低減により、歩留りが向上し、動翼の生産性を普通鋳造材と同等まで高め、さらなるコスト削減を実現した。開発した単結晶動翼は、自家発電設備による2年間のフィールド試験により、単独動翼としての信頼性評価を経て、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)と共同で五井コストエナジー株式会社五井発電所H-25ガスタービンに実機搭載し、4年間の実証試験を終了した。実証試験では、H-25ガスタービンにおいて最も高温にさらされる初段に単結晶動翼を全数搭載し、冷却空気を通常の約70%にすることで、燃焼温度を上昇させた環境と同等とした。

実機運転環境下での試験を行うことで、動翼の腐食、割れなどの長期信頼性の確認や動翼寿命のライフサイクルコストを実証した(図10参照)。

3.2 Ni基鍛造ディスク材料

ガスタービンのディスク材には、フェライト鋼などの鉄鋼鍛造材料を用いるのが主流であったが、燃焼温度が高い高効率機の一部では、耐用温度の高い鍛造Ni基合金が用いられている。Ni基のガスタービンディスク材には、航空機エンジンにも広く適用されているAlloy718(Ni-18Cr-18.5Fe-5.5Nb-1.2Ti-0.8Al/mass%)があるが、溶解凝固時に偏析欠陥が発生しやすく、大型鋳塊の製造性が低いという課題がある。このため、中型以上のガスタービンへの適用は困難であった。日立グループは、A-USC材料の開発で確立した計算状態図を用いた合金設計手法により、Alloy718の成分改良を行い、強度特性を低下させることなく大型製造性をAlloy706と同等レベルに改善した新しいNi基鍛造ディスク材料を開発した。

偏析欠陥を発生させる駆動力 $\Delta\rho$ の推定結果を図11に示す。開発材では、偏析欠陥を発生させる駆動力 $\Delta\rho$ がAlloy718よりも小さくなっており、大型鋳塊の製造性に優れたAlloy706と同等レベルである。大型鋳塊を模擬した

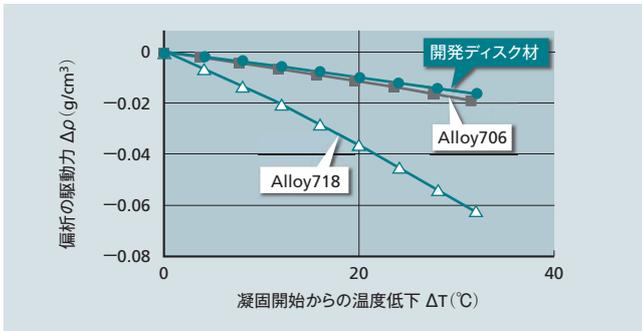


図11 | 偏析発生の駆動力の比較
計算状態図を用いた合金設計手法により、開発材の偏析特性を大型鋳塊の製造性に優れたAlloy706と同等レベルに調整した。

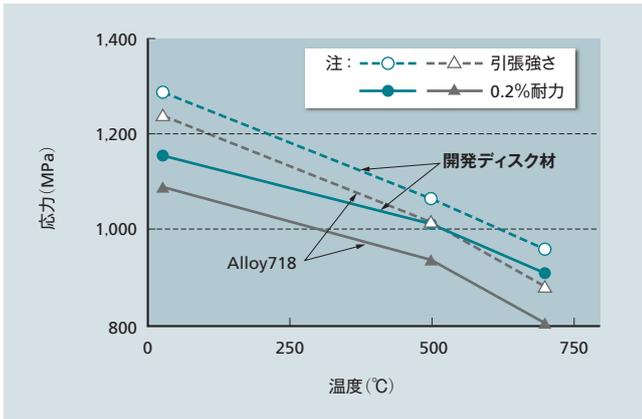


図12 | 引張特性の比較
開発材の引張特性は、Alloy718と同等以上であることを確認した。

ラボでの偏析試験により、Alloy706と同等の大型鋳塊が製造できる見通しを得ている。また、ラボ材の評価により、引張特性（図12参照）、疲労特性がAlloy718と同等以上であることを確認した。

4. CCS材料

CCSでは、二酸化炭素を回収する際の回収エネルギー低減が重要な課題である。そのため、二酸化炭素回収システムで主流となっているアミン系二酸化炭素化学吸収液の改良と、さらなる回収エネルギーの低減を目的に、二酸化炭素固体吸着材の開発を進めている。

4.1 アミン系二酸化炭素化学吸収液

アミン液を用いた化学吸収法による二酸化炭素除去技術について、日立グループは、1990年代初めから研究開発を行ってきた。このプロセスの重要な性能は、吸収液の二酸化炭素吸収特性、および二酸化炭素回収に要するエネルギーの低減である。吸収液の開発にあたっては、1990年代前半の東京電力株式会社との共同研究により、横須賀火力発電所での実ガス実証試験で培った技術をベースとして、添加剤などを加えて最適化を図った。

日立グループが開発したアミン吸収液「H3-1」の外部評価を、米国ノースダコタ大学の環境エネルギー研究セン

ター(EERC: Energy & Environmental Research Center)に委託した。その結果、二酸化炭素の吸収液として標準的に用いられるアミン類MEA (Monoethanolamine: モノエタノールアミン)と比較して、H3-1は吸収液の必要液量で35%、必要エネルギー量で26%低減できることを確認した。

現在は、実ガスによる実証試験を実施するため、カナダのサスカチュワン州電力公社(Saskatchewan Power Corporation) (以下、サスクパワー社と記す。)と共同で二酸化炭素回収実証試験プロジェクトを開始している³⁾。この試験場所は、サスクパワー社が所有するサスカチュワン州エステバン市近郊のシャンド石炭火力発電所(298 MW)であり、CCS技術開発の先進地域であるカナダ中西部に位置している。両社協力の下、二酸化炭素回収の技術とノウハウを集約し、大型の商用機を見据えた設備全体の信頼性、経済性などを総合的に実証・評価するのが目的である。試験開始は2014年の中頃を予定している。

4.2 二酸化炭素固体吸着材

日立グループは、二酸化炭素回収エネルギー消費のさらなる低減に向け、次世代型二酸化炭素回収材の研究開発を進めている^{4), 5)}。その候補材の1つとして、固体材料に着目した。一般に、固体の方が液体よりも比熱が小さく温まりやすいため、回収材再生時に使用するエネルギー量をさらに低減することが期待できる。また、固体型吸着材を使用することで、アミンタンクなどの付帯設備が不要となるため、CCS装置を簡素化できるメリットもある。しかし、ゼオライトなどの市販の固体型吸着材では、排ガス中に存在する水分を優先的に吸着するため、効率的な二酸化炭素分離が困難であるという課題があった。そこで、まず吸着材成分の見直しを行い、また、分子シミュレーションによって酸化物の表面に吸着した二酸化炭素の結合力を計算した。その結果、各種酸化物の二酸化炭素結合力と二酸化炭素吸着量は相関することを見いだした。そして、二酸化炭素結合力が大きく、水分共存下でも二酸化炭素を効率的に吸着できる成分として酸化セリウム(CeO_2)を選定した。さらに、酸化セリウムに対し、これまで排ガス浄化触媒の開発で培ってきた技術を適用し、以下の2点を改良した。

(1) 二酸化炭素吸着エネルギーの増加

酸化セリウムに第二成分を添加し、複合酸化物とした。その結果、さらに二酸化炭素吸着エネルギーが高まり、二酸化炭素を吸着材の表面に引き付けやすくなることのできた(図13参照)。

(2) 二酸化炭素吸着点の利用効率向上

固体吸着材の二酸化炭素吸着点は、細孔内に存在してお

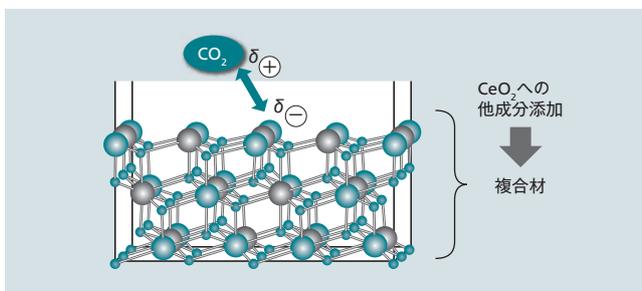


図13 | 二酸化炭素吸着エネルギーの増加

セリウムと他成分の複合化により、吸着素材の表面の電荷分布を変化させ、二酸化炭素吸着エネルギーを高めた。

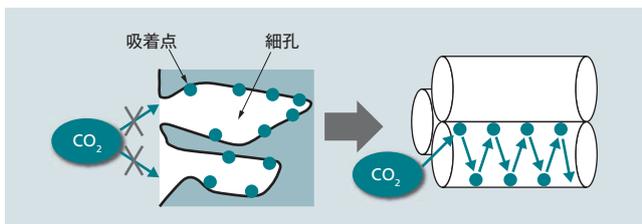


図14 | 二酸化炭素吸着点の利用効率向上

細孔構造の均一化により、二酸化炭素分子と吸着点の接続頻度を増加させた。

り、二酸化炭素吸着量増加のためには、吸着点と二酸化炭素分子との接触効率を高める必要があった。既存の酸化セリウムは、細孔形状が不ぞろいで、かつ微小であるため、二酸化炭素分子が細孔内に入りやすく、吸着材の吸着点を有効に利用できていなかった。この課題に対し、酸化セリウムの細孔を柱状にそろえることを可能とする鋳型法を開発した。この合成法を適用し、細孔内部に均一空間を有して吸着点を規則配列させた構造とした。その結果、二酸化炭素分子の細孔内への拡散を促進でき、吸着点と接触しやすい細孔構造を持つ吸着材を得た（図14参照）。

以上の改良の結果、市販されている一般的なゼオライト固体型吸着材と比較して、水分共存下において二酸化炭素吸着量を約13倍増加させることに成功した（図15参照）。

実験室規模の評価では、二酸化炭素回収に必要なエネルギーを、日立グループが開発したアミン液を用いた化学吸着法と同等にまで低減できる見込みを得た。

今後、固体吸着材の改良や最適システムの構築を進め、

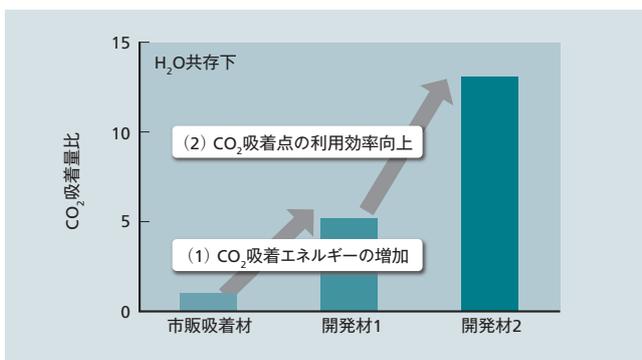


図15 | 開発吸着材の二酸化炭素吸着量

市販吸着材と比較して水分共存下での二酸化炭素吸着量を約13倍に増加させた。

回収に必要なエネルギーをさらに20%以上低減することをめざす。

5. おわりに

ここでは、低炭素社会に貢献する高効率火力発電用材料技術として、発電効率の向上に寄与する石炭火力蒸気タービンプラント材料とガスタービン材料、二酸化炭素を吸収・貯留するためのCCS材料の開発状況について述べた。

今後も、二酸化炭素排出量のさらなる削減と低コスト化をめざし、革新的な材料の開発を進めていく。

なお、石炭火力蒸気タービンプラント材料とガスタービン材料の開発の一部は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）からの委託または補助によって実施したものである。

参考文献

- 1) 今野, 外: A-USC石炭火力プラント用Ni基合金の合金設計と実機模擬部品試作, ターボ機械, 41, 日本工業出版 (2013.1)
- 2) 玉置, 外: Development of A Grain Defect Resistant Ni-Based Single Crystal Superalloy YH61, 日本ガスタービン学会誌, 34巻, 2号 (2006.3)
- 3) 稲垣, 外: 環境調和型の火力発電システム, 日立評論, 94, 11, 770~775 (2012.11)
- 4) 吉川, 外: 金属酸化物を用いたCO₂吸着材の開発, 日本化学会第92春季年会予稿集, 2C5-16 (2012.3)
- 5) 佐藤, 外: 固体吸着材を用いたCO₂回収システムの吸着塔シミュレータ開発, 化学工学会第77年会予稿集, P114 (2012.3)

執筆者紹介



今野 晋也

1993年日立製作所入社, 日立研究所 火力研究センター 火力システム研究部 所属
現在, ガスタービンおよび蒸気タービンの材料開発に従事
博士(工学)
日本鉄鋼協会会員



佐藤 恭

1980年パブコック日立株式会社入社, 呉研究所 材料研究部 所属
現在, 高温耐熱材料の実用化研究に従事
日本機械学会会員, 日本鉄鋼協会会員, 日本材料学会会員, 米国機械学会会員



上原 利弘

1985年日立金属株式会社入社, 安来工場 冶金研究所 所属
現在, エネルギー分野の耐熱合金の研究開発に従事
博士(工学)
日本鉄鋼協会会員, 日本ガスタービン学会会員



金枝 雅人

1994年日立製作所入社, 日立研究所 火力研究センター 火力システム研究部 所属
現在, ボイラ排ガスからのCO₂回収の研究開発に従事
工学博士
触媒学会会員