

展望

耐熱鋼および耐熱合金開発の現状と将来展望-3

超々臨界圧発電用高Crフェライト系耐熱鋼の開発と現状

Present Status of Advanced High-Cr Ferritic Heat Resistant Steels for Ultra-Supercritical Power Plants

阿部富士雄

Fujio Abe

(独) 物質・材料研究機構 超鉄鋼研究センター
耐熱グループ ディレクター

1 はじめに

石炭火力発電は、石炭埋蔵量が世界的に豊富で価格が低く安定している特長があるため、原子力発電と並んで我が国の長期的な基幹エネルギーの重要な柱と考えられているが、CO₂排出量が多い。このため、石炭火力発電によって我が国のエネルギーを長期的に安定に確保し、しかもCO₂問題を解決するには、蒸気の高温高圧化によって発電効率を高めCO₂排出削減を可能とする超々臨界圧 (Ultra-supercritical, USC) 火力発電用の高強度高耐食耐熱鋼の開発が不可欠である¹⁻⁴⁾。

発電効率は、蒸気タービンを回す蒸気の温度と圧力が高いほど高くなる。水の臨界点 (温度371℃、圧力21 MPa (216気圧)) 以上の蒸気温度・圧力のプラントを超臨界圧プラントと呼ぶが、我が国では1960年代から1980年代にかけて長い間、蒸気温度566℃、圧力24.1 MPaのプラントが主流であった。蒸気温度566℃、圧力24.1 MPaを超えるプラントを、普通、USCプラントと呼んでいる。Fig.1に、ヨーロッパ、日本、米国、中国における石炭火力発電プラントの蒸気温度・圧力の変遷を示す⁵⁾。日本では、発電効率向上に対す

る強いニーズと高度な耐熱鋼材料技術をベースに、世界に先駆けて1990年代にUSCプラントが実現している (1993年、593℃)。ヨーロッパでも、CO₂削減問題を背景に蒸気温度・圧力が着実に上昇している。今後、発電効率向上が急速に進むと見られているのは中国である。中国やインドでは、急増する人口や経済問題に対応するためエネルギー需要が非常に大きく、石炭火力による発電量が急速に伸びているが、CO₂排出量が多い。現在はCO₂削減に消極的な米国でも、近い将来、蒸気の高温高圧化が進むと予想されている。現在、USCプラントの蒸気温度の最高は610℃まで達しているが、蒸気温度650℃を目指した高強度フェライト系耐熱鋼の研究開発が世界的に進められている。

以下では、650℃級USCプラント用の次世代フェライト系耐熱鋼開発に向けた最近の進展を中心に述べる。

2 USCプラント用耐熱鋼に対する要求性能

USCプラントはボイラ系とタービン系に大別され、ボイラ系は過熱器管に代表される小径薄肉熱交換器管 (ボイラチューブ) と、過熱蒸気をタービンに輸送する主蒸気管や管寄せといった大径厚肉鋼管 (パイプ) から成る。プラント温度は、通常、主蒸気管の蒸気温度を指し、これに比べてタービン入り口温度は20℃程度低く、過熱器管温度は20℃程度高い。ボイラチューブには、高温クリープ強度、管内面の水蒸気中耐酸化性、管外面の耐高温腐食性、溶接性、加工性などが要求され、Cr含有量を高めた高強度高耐食オーステナイト系耐熱鋼が主として用いられている⁶⁾。一方、大径厚肉鋼管やタービンロータのような厚肉の大型構造物では、内外部の温度差に起因する熱応力によるクリープ疲労損傷が深刻なため、フェライト系耐熱鋼が使われてきた。フェライト系耐熱鋼は、オーステナイト系耐熱鋼に比べて価格が低い上に、

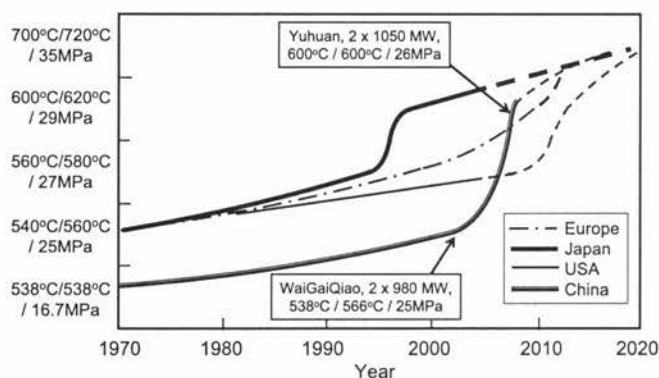


Fig.1 Development of steam turbine power plants in Europe, Japan, USA and China

熱膨張が小さく熱伝導度が大きいいため熱応力を低減できる利点を有するが、拡散速度が大きくクリープ強度が低い。また、Cr濃度が低いため耐酸化性も低い。このため、フェライト系耐熱鋼の高温クリープ強度向上及び耐酸化性向上は、プラント高温化の鍵を握っている。

一方、高温プラントは、通常、10万時間クリープ破断強度から計算される許容応力を基に設計され、数十年間の長期にわたって使用される。しかし、最近、一部の高Crフェライト系耐熱鋼では高温使用中にクリープ強度が急速に低下し予想外に早期破断するケースが明らかになった。このため、早期破断の機構解明が強く求められるとともに、長時間安定な耐熱鋼の開発が望まれている。

3 フェライト系耐熱鋼の開発状況

3.1 開発の系譜：合金成分設計

Fig.2に、ボイラ用フェライト系耐熱鋼開発の系譜を示す²⁾。図中に示された600℃、10万時間クリープ破断強度は、短時間試験結果を基にした外挿値である。耐熱鋼開発における高温強度の目標値は、通常、使用温度の10万時間クリープ破断強度が100 MPaと設定されている。フェライト系耐熱鋼は、2.25Cr系鋼、9Cr系鋼、12Cr系鋼の3つのグループに大別されるが、経験的色彩が強いものの高強度化は着実に進展してきた。600℃以上の高温プラントでは、耐酸化性の確保も重要なため高Crの9-12Cr系鋼の適用が考えられている。実用9-12Cr系鋼の組織は、焼戻マルテンサイト組織あるいは(焼戻マルテンサイト+δフェライト)2相組織である。合金成分設計で共通するのは、高強度化するにつれ低

Mo—高W化とCo、V、Nb、B添加が図られてきたことである。9Cr系鋼では、9Cr-1Mo鋼(ASME T9, JIS STBA 26)から始まって、V、Nbを添加した9Cr-1MoVNb鋼(ASME T91, JIS STBA 28)が米国・オークリッジ国立研究所で開発された。9Cr-1MoVNb鋼の出現によって593℃(1100°F)のUSCプラントが可能になった²⁾。日本では、Moを減じWを高めた9Cr-0.5Mo-1.8W-VNb鋼(ASME T92, JIS STBA 29)が開発され、さらにWを3%まで高めMoを無添加とした9Cr-3W-3Co-VNb鋼(MARN, MARB)は650℃級材料として研究開発途上にある。12Cr系鋼では、12Cr鋼(AISI 410)から始まり、9Cr系鋼と同様な進展をたどり12Cr-0.5Mo-2W-CuVNb鋼(ASME T122, JIS SUS 410J3TB)が我が国で開発された。また、9Cr系鋼からの発展形として、高温での耐酸化性向上の観点からCrを12%に高めた12Cr-WCoNiVNb鋼(NF12)や12Cr-WCoVNb鋼(SAVE 12)も650℃級材料として開発途上にある。

タービン用フェライト系耐熱鋼開発の系譜をFig.3に示す²⁾。タービン用鋼は、室温、中温での引張強度も重要視されるので、ボイラ用鋼に比べて炭素濃度が高く、また、焼戻温度を低くして熱処理後に残留する転位密度を高くしている。これ以外は、ボイラ用鋼と同様に低Mo—高W化とCo、V、Nb、B添加が採用されてきた。主蒸気管温度が650℃のUSCプラントのタービン入り口温度は630℃程度となるが、630℃級タービンロータ用フェライト系耐熱鋼としては、MTR10A(10Cr-0.7Mo-1.8W-3Co-VNbB), HR1200(11Cr-2.6W-3Co-NiVNbB), TOS110(10Cr-0.7Mo-1.8W-3Co-VNbB)が我が国で開発されている。

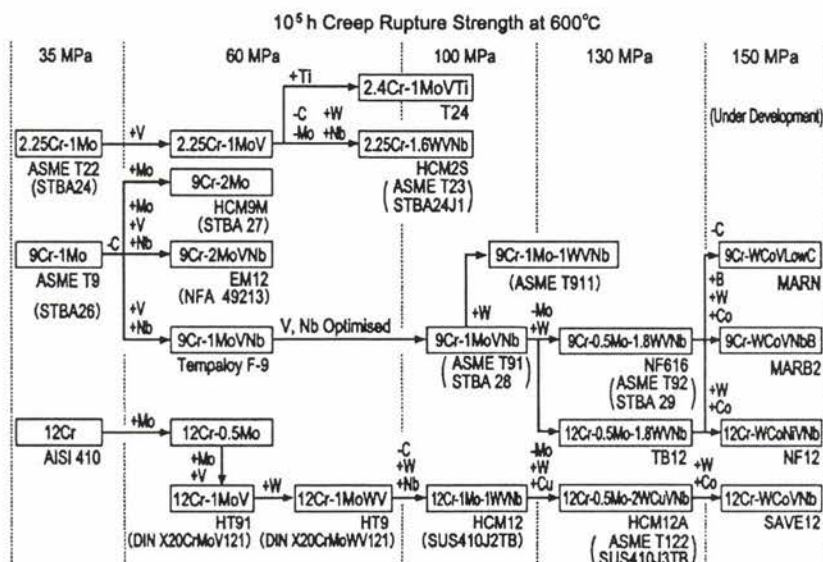


Fig.2 Development progress of ferritic steels for boiler

3.2 ヨーロッパにおけるフェライト系耐熱鋼の開発

我が国における材料開発は個別の企業毎に進められてきたのに対し、ヨーロッパではCOST (Co-operation in the field of Science and Technology) プロジェクトと称して国レベルの共同研究形式で進められてきた。石炭火力発電プラント用耐熱鋼の開発は、COST 501 (1983-1997年)、COST 522 (1998-2003年)、COST 536 (2004-2009年) プロジェクトとして進められ、現在ではヨーロッパのほとんどの国が参加している。各プロジェクトの目標は、10万時間クリープ破断強度にしてCOST 501が600℃で100 MPa、COST 522が625℃で100 MPa、COST 536が650℃で100 MPaである。Table 1にCOST 501及びCOST 522開発鋼の化学成分を、Fig.4にCOST開発鋼の650℃、98 MPaにおけるクリープ破断時間を□印で示す^{7,8)}。図には比較のために、(8.5-11.5) Cr-0.1 Mo-3.5W-3Co-VNb鋼についてCr含有量の効果を調べた三木ら⁹⁾の結果などが示されている。Table 1で、9Cr-1 Mo-1W系のE鋼はFig.2のASME T911で、クリープ破断強度はASME T91とT92の間にある。ヨーロッパでも高強度化のためCoやBの添加が図られたが、日本と異なり強化元素としてWよりMoを重視している。現在のCOST 536プロジェクトではB添加量をさらに増やした材料のクリープ破断試験が行われているが、データはまだ公表されていない。

3.3 新しい理論的合金設計

3.3.1 d電子合金設計

d電子合金設計法は、Ni基超合金をはじめとする遷移金属基合金の設計のために、1984年に森永らによって従来のPHACOMP (Phase Computation、相計算の略) に代わるNew PHACOMPとして提案された¹⁰⁾。最近は、高強度フェライト系耐熱鋼の開発を目的として、d電子合金設計法が適

用されている。この手法では、分子軌道法の一つであるDV-X α クラスタ法 (DV: Discrete-Variational) を用い、合金元素の特性を表す2つの合金パラメータを計算し、それを基に合金元素の選択と添加量の決定を行う。一つは結合次数 (B_o) であり、もう一つはd軌道エネルギーレベル (M_d) である。 B_o は合金元素と鉄元素の間の結合の強さを表し、 M_d は電気陰性度や原子半径と関係しており、合金の相安定性を表すパラメータである。各合金元素について M_d と B_o 値が得られている。フェライト系耐熱鋼のような多元系合金の M_d と B_o 値は、 $M_d = \sum X_i (M_d)_i$ および $B_o = \sum X_i (B_o)_i$ で与

Table 1 Chemical compositions of COST 501 and COST 522 steels developed in Europe

	(mass %)									
	C	Cr	Mo	W	Co	Ni	V	Nb	N	B
COST 501										
B 2 (Rotor B)	0.17	9.34	1.55	-	-	0.12	0.27	0.064	0.015	0.010
FB 2	0.13	9.32	1.47	-	0.96	0.16	0.20	0.05	0.019	0.009
E	0.12	10.20	1.06	0.81	-	-	0.19	0.014	0.050	-
COST 522										
FN 2	0.13	10.20	0.54	-	-	0.25	0.23	0.065	0.04	0.0047
FN 3	0.13	10.20	0.47	-	1.98	0.24	0.22	0.062	0.04	0.0058
FN 4	0.12	11.50	0.48	-	1.9	0.28	0.21	0.065	0.06	0.0049
FN 5	0.11	11.2	0.26	2.63	2.66	0.40	0.22	0.065	0.027	0.010
FB 6	0.13	11.2	1.45	-	2.93	0.15	0.22	0.08	0.016	0.009
FB 8	0.17	11.1	1.46	-	2.94	0.20	0.21	0.07	0.023	0.010

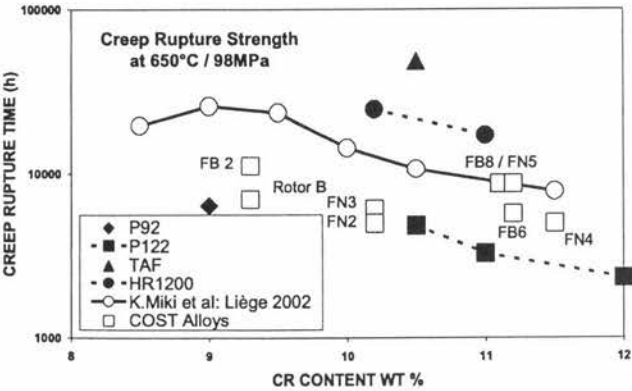


Fig.4 Effect of Cr content on creep rupture time of ferritic steels at 650℃ and 98 MPa

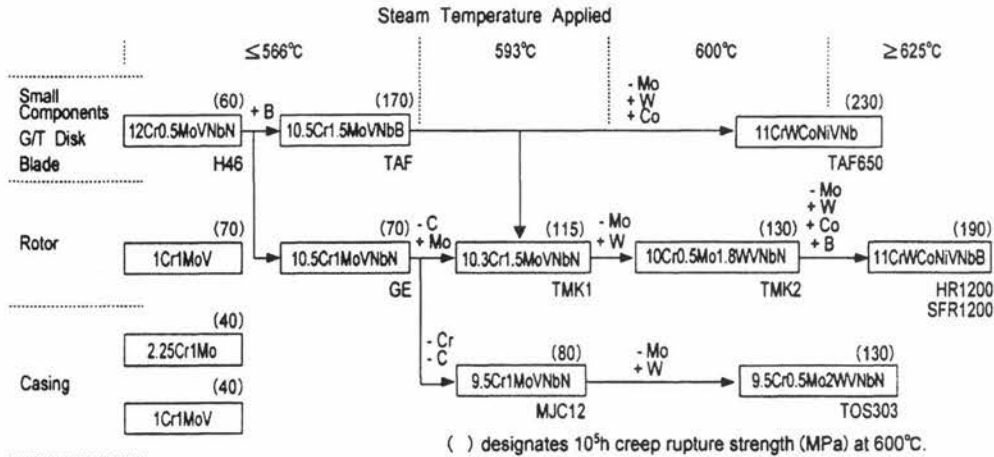


Fig.3 Development progress of ferritic steels for turbine

えられる。ここで、 X_i は合金の成分 i の原子分率、 $(Md)_i$ と $(Bo)_i$ は成分 i のそれぞれの値である。

ボイラ用フェライト系耐熱鋼の発展過程を $Bo-Md$ 図上に表すとFig.5のようになる⁷⁾。9Cr系鋼のT9→T91→P92の発展過程は、低 Bo —低 Md から高 Bo —高 Md の方向に向かって進展している。村田らは、ボイラ用P92、タービンロータ用TMK2 (Fig.3参照) から出発して、高強度化のためにさらに Bo 値を高くするが、 δ フェライトを抑制するために Md は臨界値を越えないようにするなどによって高強度鋼の成分設計を行い、ボイラ用として11.5Cr-0.5Mo-1.5W-2.5Co-0.2V-0.05Nb-0.5Re鋼など、タービンロータ用として11Cr-0.1Mo-1.9W-3.0Co-0.2V-0.08Nb-1.7Re鋼などを提案した¹¹⁾。彼らはクリープ破断試験によって提案鋼のクリープ破断強度が基準のP92、TMK2より高いことを検証している。

3.3.2 ニューラルネットワーク法による合金設計

Bhadeshiaのグループは、ニューラルネットワーク法を用いて、材料の化学成分、熱処理条件、使用温度—時間条件の関数としてクリープ破断応力を定量的に予測するプログラムを開発し、これを基に高強度高Crフェライト鋼の材料設計を行った^{12,13)}。ニューラルネットワーク法は、複数の入力データに一定の処理を加え出力データを得る神経細胞に類似した機能を持つ仮想的なユニットを複数個合わせて一つのデータ処理システムを構築する手法で、回帰式を用いた解析を一般化した手法である。彼らはまず、クリープデータが得られている従来鋼について変数を入力してニューラルネットワーク法を用いてクリープ破断応力の計算を行い、手法の妥当性を確認した。次に、10CrMoW鋼を出発材としてより強度レベルの高いSteel A (9Cr-0.75Mo-3W-1.25Co-0.21V-0.01Nb-0.12C-0.064N) 及び Steel B (8.7Cr-0.3Mo-3W-0.2V-0.01Nb-0.13C-0.064N) を提案した。しかし、クリー

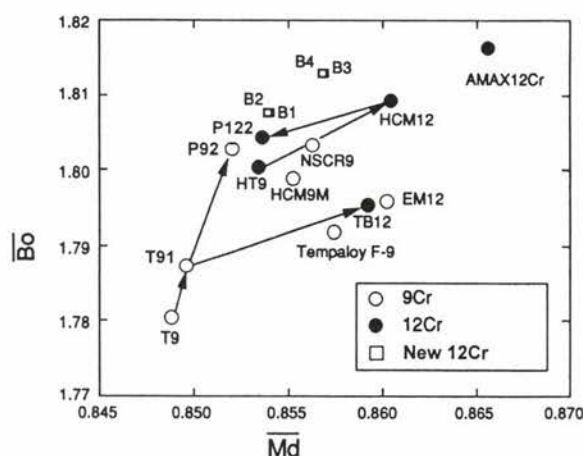


Fig.5 Location of 9-12Cr steels for boiler in the Bo-Md diagram

プ破断試験結果はまだ報告されていない。本手法では非常に多くの変数の最適化が図られているが、クリープ強化因子の加算則は通常成り立たないことからわかるように、変数間の相互作用をどう組み入れるかなど、今後の進展に期待が寄せられている。

4 耐熱鋼の長時間におけるクリープ強度劣化

長時間クリープ試験データが得られるようになって、高Crフェライト系耐熱鋼では数千ないし数万時間経過後にクリープ破断強度が急激に低下する現象がしばしば見られるようになり、最近深刻な問題になっている^{14,15)}。クリープ破断強度が急激に低下するメカニズムを列挙すると、

- (a) 粒界近傍組織の優先回復^{16,17)}
 - (b) クリープ中の新たな析出等に伴う組織の不均一化^{9,18-25)}
 - (c) 高密度転位の回復による組織回復の促進²⁶⁾
 - (d) 粒界に沿ったひずみと損傷の集中による脆化^{27,28)}
- などが提案されている。

(a) については、焼戻マルテンサイト組織の9Cr-1MoVNb鋼 (T91) で報告されている^{16,17)}。Fig.6に示すように、600～650℃で試験時間が 10^4 hを超える低応力長時間試験では、粒内の大部分で熱処理後の微細なマルテンサイト組織が保たれているが、旧オーステナイト粒界に沿って組織が著しく回復した領域 (右上から左下にかけての白っぽい領域) が生じ、クリープ強度は急激に低下する。粒界近傍での優先回復は、600～650℃で特に顕著である。粒界近傍で優先的に組織回復が進行する原因としては、Z相と呼ばれるCr、Nb、Vの粗大な複合窒化物 [Cr : Nb (V) : N = 1 : 1 : 1] が長時間経過後に粒界近傍で優先的に析出し、これに伴い析出強化相であるV、Nbの微細なMX炭窒化物 (M : 金属元素、X : 炭素あるいは窒素) がZ相の周囲で再固溶し消失することが挙げられている¹⁷⁾。

(b) については、最近開発された高強度9-12Cr鋼は、焼

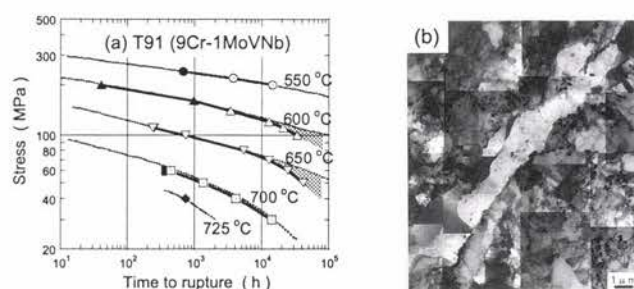


Fig.6 Creep rupture data for T91 (a) and TEM micrograph after creep rupture testing for 34,141 h at 600℃ and 100MPa for the steel (b)

きならし焼戻熱処理によって、高転位密度のラス、ブロック組織に微細な $M_{23}C_6$ 炭化物とMX型炭窒化物が分散した析出強化度の高い組織に調質されているが、クリープ中に熱力学的により安定で粗大な M_6X 型炭窒化物、Z相、 $Fe_2(Mo, W)$ Laves相の析出に伴って $M_{23}C_6$ やMXの再固溶や分布の不均一化が進行すると、析出物による転位、ラス境界、ブロック境界のピン止め力が低下し、クリープ強度が急激に低下することが明らかになってきた。最近、Z相の析出に関心が集まっている。Fig.7に650℃で17000 h時効したNF12 (12Cr-2.6W-2.5Co-0.5Ni-VNb) 鋼中に析出したZ相を示す²⁹⁾。Cr含有量が高かったり(9Cr鋼より12Cr鋼)、Niが少量でも添加されているとZ相の析出が促進されることがわかってきた¹⁸⁾。

Z相以外に長時間クリープ強度劣化をもたらす因子としては、 M_6X 、 $Fe_2(W, Mo)$ ^{9, 19)}、 AlN ²⁴⁾のクリープ中の析出が指摘されている。 M_6X は、W, Mo含有量の多い材料で長時間経過後に $M_{23}C_6$ を再固溶・消滅させながら析出し、粗大化し易いため析出強化能は小さいと考えられている。 $Fe_2(W, Mo)$ もW, Mo含有量の多い材料に析出し、粗大化し易いため析出強化能が小さく、母相中のW, Moを消費するため固溶強化も低下させると考えられている。

(c) については、750℃および800℃で焼戻した12Cr鋼について、750℃の低温焼戻では転位密度が高く短時間のクリープ強度は高いが長時間側で組織の不均一回復・軟化が顕著に進行することが報告されている²⁶⁾。

(d) については、11Cr-2W-0.3 Mo-CuVNb鋼の650℃における長時間クリープ強度の低下が脆化による早期破断と指摘されている。丸山らは粒界に析出した Fe_2W ラーベス相がボイド発生を促進し脆化させると報告している^{27, 28)}。一方、三木らは Fe_2W が析出しても脆化せず、 Fe_2W の凝集粗大化によってマルテンサイト組織が回復・軟化しクリープ強度を低下させる結果を報告している⁹⁾。

以上のように、クリープ強度低下のメカニズムは単純でない。複数の要因が重なってクリープ強度が急激に低下すると見た方が妥当と思われる。

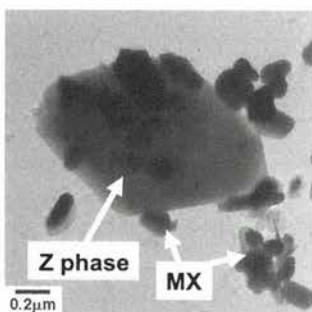


Fig.7 Z phase formed in NF12 exposed for 17,000 h at 650℃

5 耐熱鋼のクリープ変形と微細組織安定性に基づく長時間クリープ強度向上

5.1 クリープ寿命支配因子と長寿命化指針

Fig.8に、フェライト系耐熱鋼を600-700℃程度の高温で一定温度、一定荷重の下でクリープ試験したときのクリープ曲線、クリープ速度-時間曲線、クリープ速度-ひずみ曲線を模式的に示す。クリープ速度は、時々刻々変化する微細組織の変化を如実に反映するので、クリープ変形機構や強化機構に関して有益な情報が得られる。クリープ曲線は、通常、クリープ速度が時間とともに減少する遷移域、最小クリープ速度 $\dot{\epsilon}_{min}$ を経た後クリープ速度が時間とともに増大する加速域から成り、定常域はほとんど現れない。焼戻マルテンサイト組織の高Crフェライト鋼は、熱処理後の転位密度が高く、クリープ変形中に転位密度は減少し続け、軟化のみ進行し硬化は認められない²⁹⁾。遷移域は、熱処理後に材料中に含まれているかあるいはクリープ試験開始時の応力負荷によって導入された過剰転位のうち動き易いものから移動・消滅し、同時に新たなラス組織あるいはブロック組織が形成される過程と考えられている。転位密度の低下によって軟化していくが、変形に寄与する可動転位密度が低下していけばクリープ変形速度も低下する。加速域は、析出物粗大化等によってラス境界やブロック境界のピンニング力が低下し、過剰転位を吸収しながら境界が移動していく動的回復再結晶・組織弱화가顕著に進行する過程と考えられている。加速クリープの開始は、ラスやブロック境界の移動開始や部分的に弱化領域が形成され始めることに対応すると考えられる。実機のような低応力レベルでは、弱化領域が結晶粒界近傍で形成され、それが徐々に粒内に拡大していくと考えている研究者が多

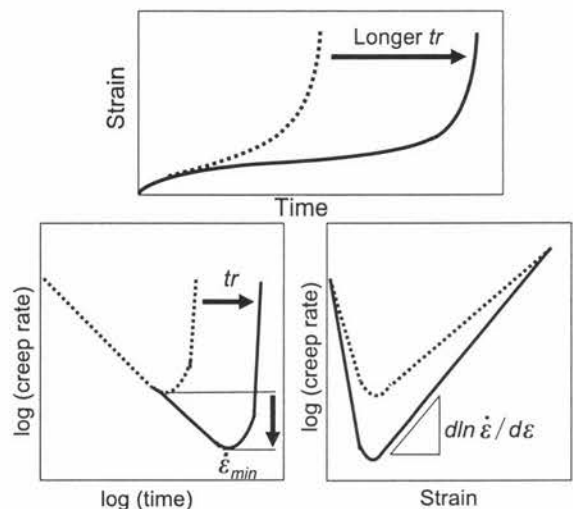


Fig.8 Schematic illustrations of creep, creep rate versus time and creep rate versus strain curves

い。クリープ寿命式は、加速域でのクリープ速度増大 ($d\ln \dot{\epsilon}/d\epsilon$) も考慮して

$$t_r = C / \{ (\dot{\epsilon}_{min}) (d\ln \dot{\epsilon} / d\epsilon) \} \quad (1)$$

と提案されている³⁰⁾。ここで、 C は定数で1.5程度、 $d\ln \dot{\epsilon}/d\epsilon$ はPrager³¹⁾の提唱している Ω パラメータと同一である。 $d\ln \dot{\epsilon}/d\epsilon$ は温度や応力によって大きくは変化しないので、クリープ寿命は概ね最小クリープ速度 $\dot{\epsilon}_{min}$ に逆比例する (Monkman-Grantの関係)。従って、クリープ寿命を延ばすには最小クリープ速度を如何に低下させるかが指針となる。

最小クリープ速度は、加速クリープが開始する時間、言い換えると、遷移域の持続時間と相関があり、

$$\dot{\epsilon}_{min} = A / t_{trans} \quad (2)$$

と表されることが報告されている³⁰⁾。ここで、 A は定数、 t_{trans} は遷移クリープの持続時間である。加速クリープの開始を長時間まで遅延させ最小クリープ速度を十分低下させるには、クリープ中に部分的にでも弱い組織を作らないことが重要である。特に粒界近傍は優先回復によって弱い組織を作り易いので、粒界一粒内にわたって均一な組織を長時間まで維持することが長寿命化の指針となる。

5.2 粒界近傍組織の長時間安定化に基づく

長時間クリープ強度向上

物材機構では、650℃級フェライト系耐熱鋼を目指して、粒界近傍の微細な組織の長時間安定化を検討してきた^{15,32-35)}。

Fig.9に、粒界に偏析し易いボロンを添加した9Cr-3W-3Co-0.2V-0.05Nb-0.08C鋼の650℃におけるクリープ破断データを示す³⁴⁾。供試鋼には窒化硼素 (Boron nitride, BN) の生成を抑制するため、窒素は添加されていない。ボロン無添加鋼では、千時間程度より長時間でクリープ破断強度が急

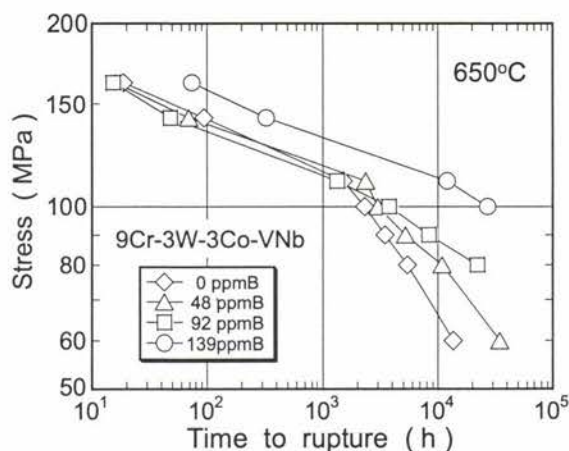


Fig.9 Improvement of long-term creep rupture strength of 9Cr steel by the addition of boron at 650℃

速に低下するが、ボロン添加濃度が高くなるにつれ、長時間における劣化が抑制される。その結果、長時間クリープ破断強度が向上する。本鋼には窒素が添加されていないので、Z相生成による長時間クリープ破断強度劣化は考え難く、長時間クリープ強度劣化の原因はクリープ中の $M_{23}C_6$ 炭化物の凝集粗大化に伴ってマルテンサイト組織の回復が急速に進むためと考えられる。ボロンは粒界近傍の $M_{23}C_6$ 炭化物に濃縮すること、これによって粒界近傍の $M_{23}C_6$ 炭化物のクリープ中の凝集粗大化が長時間まで抑制され、粒界近傍の微細なラスブロック組織が長時間まで維持できることが確認されている³⁶⁾。

Fig.10に、650℃、80 MPaでのクリープ速度-時間曲線を示す。ボロン添加によって大きく変化するのは、加速クリープ開始が長時間まで遅延することである。これによって、最小クリープ速度がより低下し、破断寿命が増大する。加速クリープ開始が長時間まで遅延するのは、上述したように粒界近傍で組織回復が抑制されるためと考えられている。ボロン添加による長寿命化メカニズムを模式的にFig.11に示す。ボロン添加によって粒界近傍での局所的なクリープ変形が抑制され、変形が粒界近傍一粒内にわたってより均一となるため、クリープ延性も向上する。その結果、クリープ疲労寿命も向上する³⁷⁾。

クリープ強度向上にとって重要なのは、 $M_{23}C_6$ に濃縮する有効ボロン濃度であってボロン添加量ではない。最近開発された高強度9-12Cr鋼は、微細なMX型炭窒化物による析出強化を図るため0.05%程度の窒素が添加されているが、このような材料にボロンを添加すると熱間加工中や高温熱処理中に粗大なBNが生成しやすく、固溶ボロンおよび固溶窒素濃度が低減する。Fig.12は、種々の9-12Cr鋼について焼きならし熱処理温度 (1050-1100℃) におけるBN生成組成範囲を示したもので、BNと平衡する固溶ボロン濃度 [%B] と

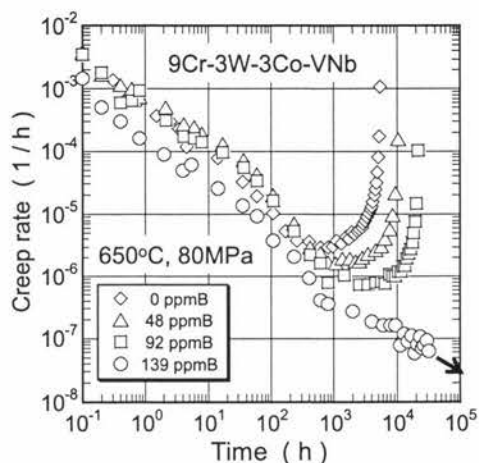


Fig.10 Effect of boron on creep rate versus time curves of the 9Cr steel at 650℃ and 80 MPa

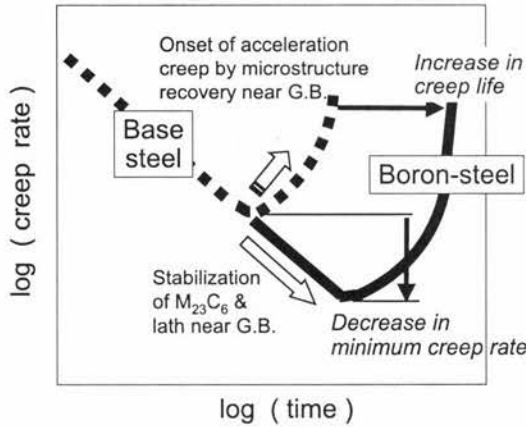


Fig.11 Creep strengthening mechanism by the addition of boron

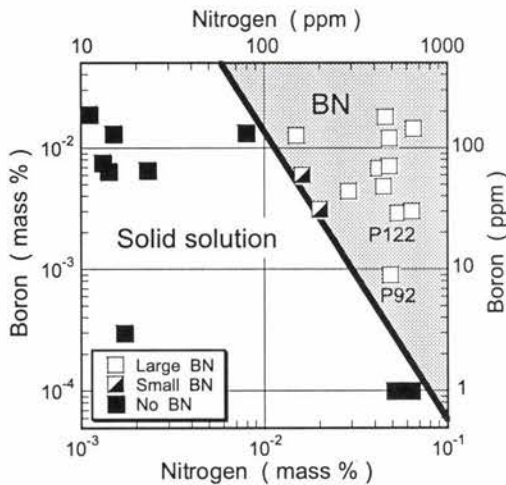


Fig.12 Solid solubility for boron nitride in 9-12Cr steels at normalizing temperatures of 1050-1100 °C

固溶窒素濃度 [%N] (mass %) の関係は

$$\log [\%B] = -2.45 \log [\%N] - 6.81, \dots\dots\dots (3)$$

で表される³⁸⁾。窒素濃度が0.05%の場合、ボロンは数ppmしか固溶できず、これ以上ボロンを添加してもBNの量が増すだけである。仙波らは、BNが生成しない範囲内で窒素を添加するとクリープ破断強度が顕著に増大し、ボロンと窒素の効果が加算されるが、過剰にボロン、窒素を添加すると粗大なBNが多量に生成し、クリープ破断強度はむしろ低下することを報告している³⁹⁾。140ppmのボロンを添加した9Cr鋼では、窒素が80ppm程度でクリープ強度が極大となる。

Fig.13に、140ppmのボロンと80ppmの窒素を添加した9Cr-3W-3Co-VNbBN鋼 (MARBN) の650 °Cにおけるクリープ破断データを、開発途上にあるNF12⁴⁰⁾、SAVE12⁴¹⁾ (Fig.2参照) 及び既存鋼のP92⁴²⁾、T91⁴³⁾と比較して示す。MARBNは目標値の650 °C、10万時間クリープ破断強度100 MPaを達成する期待が持たれる。

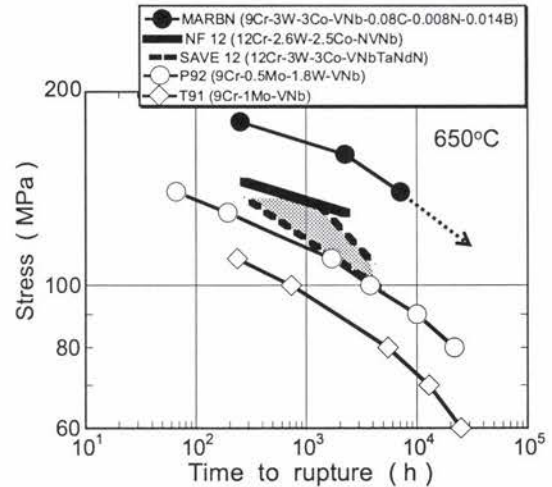


Fig.13 Creep rupture data for MARBN, NF 12, SAVE 12, P92 and T91 at 650 °C

5.3 クリープ強度向上の革新的な試み

粒界近傍組織を長時間安定化する観点から、以下のような革新的な耐熱鋼も提案されている。

- (a) $M_{23}C_6$ 炭化物フリーで、数〜数十nmサイズの微細で粗大化し難いV、NbのMX窒化物のみをラス境界、ブロック境界、旧オーステナイト粒界そして母相中に析出させた焼戻マルテンサイト組織の9Cr鋼^{44, 45)}。
- (b) 数十nmサイズの微細な金属間化合物FePdを母相中に均一に整合析出させた焼戻マルテンサイト組織の9Cr鋼⁴⁶⁾。
- (c) 焼戻マルテンサイト鋼で見られるようなクリープ中の過剰転位の回復に伴う組織不均一化を避ける観点から、転位密度の低いフェライト母相を活用した金属間化合物析出強化型15Cr鋼^{47, 48)}。
- (d) 極低炭素マルエージ鋼を高温用に改良した、金属間化合物析出強化型炭素フリーマルテンサイト合金^{49, 50)}。

このうち、(c)はCr濃度が15%と高いため、耐酸化性の点でも高温化の期待が大きい。(d)は室温ではマルテンサイトであるが、650-700 °Cに昇温中に一部あるいは大部分がオーステナイトに逆変態する。

6 溶接継手のクリープ強度

溶接低温割れや溶接高温割れの防止と溶接継手の靱性、クリープ強度の確保が重要な課題になっている^{51, 52)}。クリープ強度に関しては、溶接熱影響部 (HAZ) の母材側で脆性的に破断する、いわゆるType IV (タイプ4) 破壊により母材に比べて破断寿命が著しく低下することがP91 (9Cr-1Mo-VNb)⁵³⁾、P92 (9Cr-0.5Mo-1.8W-VNb)⁵⁴⁾、P122 (11Cr-0.4Mo-2W-CuVNb)⁵⁵⁾などの高強度フェライト系耐熱鋼で示され問題になっている。

Fig.14に、P122について、電子ビーム溶接継手 (EBW) 及びGas Tungsten Arc溶接継手 (GTAW) の650℃におけるクリープ破断データを A_{c3} -細粒HAZ再現材 (HAZ)、母材 (BM)、溶接金属 (WM) と比較して示す⁵⁵⁾。GTAW 継手はHAZ幅が2.5 mmであるが、EBW継手では0.5 mmと狭い。GTAW 継手とEBW継手のクリープ破断データは、高応力短時間試験条件では母材のデータに近く、低応力長時間になるにつれ A_{c3} -細粒HAZ再現材のデータに近くなる。これは、高応力では母材で延性破断するのにに対し、低応力ではHAZ細粒域で脆性的なType IV破壊となるためである。また、電子ビーム溶接によってHAZ幅を狭くするとGTAW継手に比べ寿命が約2倍となるが、EBW継手でも低応力では脆性的なType IV破壊となり母材に比べて強度低下が著しくなる。従って、溶接継手のクリープ強度を向上させるには、Type IV破壊の原因となる細粒HAZの生成を抑制すること、すなわち、母材とHAZで均一な組織となるような合金設計が必要である。

最近の研究成果で特筆すべき点は、Type IV破壊を抑制できることが前節で述べたボロン強化9Cr鋼で示されたことである。それをP92の結果と比較してFig.15に示す⁵⁶⁾。ボロン鋼はHAZに細粒域が生ぜず、結晶粒径は母材とHAZでほぼ同じである。Fig.16は、9Cr-3W-3Co-VNb鋼及び既存鋼のP91, P92, P122を900-1100℃で加熱して細粒化の有無とボロン・窒素濃度の関係を調べた結果で、高ボロン・低窒素の領域で細粒化しないことがわかる⁵⁷⁾。

7 耐熱鋼の高温水蒸気中耐酸化性

フェライト系耐熱鋼はオーステナイトステンレス鋼に比べCr含有量が少ないため水蒸気酸化スケールは厚く成長するが、成長挙動は放物線則に従うことが多い^{58,59)}。600℃以上

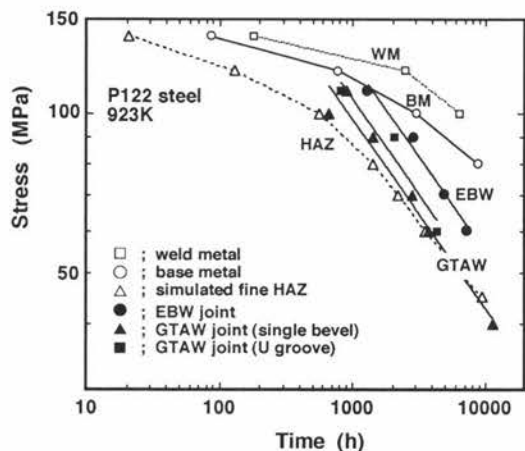


Fig.14 Creep rupture data for weld metal, base metal, A_{c3} simulated HAZ, GTA and EB welded joints of P122 at 650℃

になるとスケール成長が特に顕著となる。フェライト系耐熱鋼に生成するスケールは、厚みのほぼ等しい外層と内層の2層から成り、外層はマグネタイト (Fe_3O_4) 主体、内層はFe, Cr, Mo等を含むスピネル型酸化物である。オーステナイトステンレス鋼ではスケールは厚く成長しない反面、はく離し易い点が指摘されてきたが、2.25Cr-1Mo鋼など従来のCr-Mo系フェライト鋼でははく離によるトラブル報告例はこれまで少なかった。しかし、600℃クラスのUSCプラントで

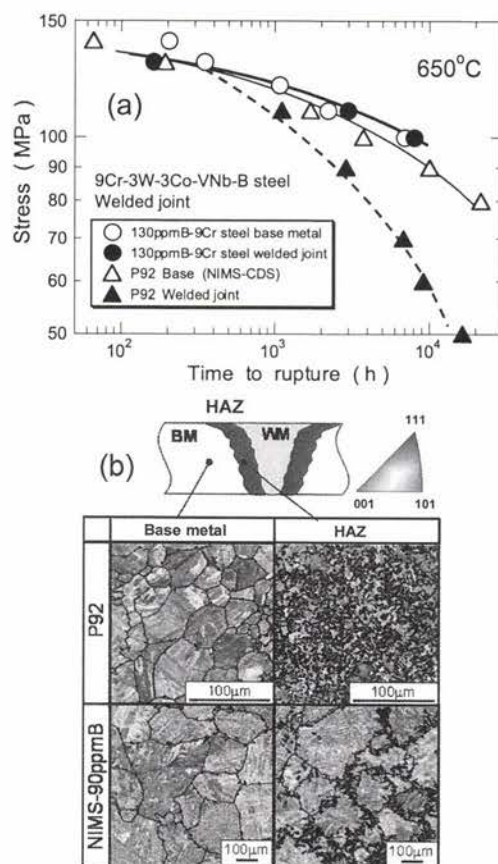


Fig.15 Creep rupture data for welded joints of 9Cr steel with 130ppmB and P92 at 650℃ (a) and microstructure of base metal and HAZ (b)

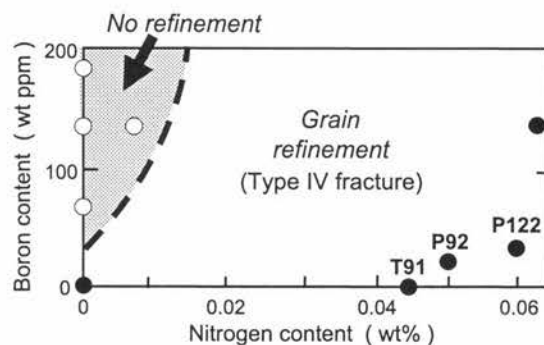


Fig.16 Occurrence of grain refinement in 9-12Cr steels during heating at 950-1100℃, as function of boron and nitrogen contents

約4万時間稼働後にT91製再熱蒸気管の内面でスケールのクラック、内外層界面での遊離、はく離が観察されるなど、最近開発された高強度フェライト鋼ではスケール密着性も問題になっている⁶⁰⁾。

高Crフェライト鋼の2層スケール成長抑制に関する最近の研究例としては、硫黄^{61, 62)}やSi^{63, 64)}の効果が挙げられる。例えばT91の硫黄含有量は0.01% (100ppm) 以下と規定されているが、硫黄が40-50ppm程度のT91は10ppm以下の場合に比べて、650-750℃の水蒸気中のスケール厚さが半分程度に抑制される⁶²⁾。その理由としては、高濃度の硫黄が存在することにより、酸化初期に内層スケール/地鉄界面にCrおよびSi濃度の高い薄層が形成され易く、内部酸化を抑制するためと推察されている。

最近の研究成果で特筆すべき点は、Crが9-12%以下のフェライト鋼では従来無理と考えられていたCr₂O₃保護皮膜生成が9Cr鋼で示されたことである^{63, 65-67)}。これによって耐酸化性が飛躍的に向上した。3%Pdを含有する9Cr鋼では、650℃の水蒸気中で厚さ100nm以下の非常に薄いCr₂O₃リッチのスケールが生成し、酸化による重量増加がT91の1/10以下となる⁶⁵⁾。その後、Pdを添加しなくても0.5%程度のSiを添加した9Cr鋼をAr中で予備酸化すると、非常に薄いCr₂O₃リッチのスケールが生成することが見出された^{63, 66)}。Fig.17は、9Cr-3W-3Co-VNb-0.7Si-0.02B鋼 (MARB2, Fig.2参照) について、0.3ppmの酸素を含むAr中で700℃、50h予備酸化した後、650℃の水蒸気中で酸化試験した結果である。予備酸化中に非常に薄いCr₂O₃リッチのスケールが生成し、その後の水蒸気酸化試験中に保護皮膜として作用するため、水蒸気中の耐酸化性が顕著に向上する。この手法では、予備酸化中に生成したCr₂O₃リッチスケールが水蒸気中で長時間安定に保持できるかが問題となるが、スケールの遊離、クラック、はく離はまだ確認されていない。また、この材料には0.7%のSiが添加されているが、Si濃度が高いとク

リーブ強度は低下することが知られている。そこで、Si濃度が既存鋼レベルの0.3%でもCr₂O₃スケールが生成する予備酸化処理条件が検討されている。この他、Crショットピーニングした後に大気中で予備酸化してもCr₂O₃スケールが生成する⁶⁷⁾。

8 まとめ

650℃級の高効率USCプラント実現に向けて、タービンロータ用フェライト系耐熱鋼は既に開発済みであり、ボイラ系厚肉パイプについては基本的な材料特性である、クリープ強度、水蒸気中耐酸化性、溶接継手のクリープ強度に関して、実験室レベルではあるが材料設計指針が概ね確立されつつある。今後は、大型材の製造性や実機模擬環境中での性能評価試験が必要になる。高強度耐熱鋼が開発されるたびに発電プラントの蒸気温度上昇を可能とし効率向上に寄与してきたが、我が国は耐熱鋼の研究開発で欧米をリードしてきた。最近では、石炭火力発電が急速に伸びている中国や韓国も含めてエネルギー確保とCO₂排出削減の両課題を解決するために、耐熱鋼の高強度化、高温化、さらには長時間信頼性確保のニーズが非常に高く、国際貢献が期待されている。次世代耐熱鋼の研究開発は今後とも重要な役割を担うものと思われる。

参考文献

- 1) 超々臨界圧発電プラントで期待される鉄鋼材料、ふえらむ、10 (2005) 11, 848.
- 2) F. Masuyama: Proceedings of the fourth International Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, ASM International, Materials Park, Ohio, (2004), 35.
- 3) 五十嵐正晃: materiあ, 42 (2004) 4, 266.
- 4) 角屋好邦: materiあ, 42 (2003) 4, 276.
- 5) T.-U. Kern, K. Wieghardt and H. Kirchner: as in 2), 20.
- 6) 長谷川泰士, 榎木義淳: 日本機械学会誌, 101 (1998) 4, 288.
- 7) B. Scarlin, T.-U. Kern and M. Staubli: as in 2), 80.
- 8) T.-U. Kern and K.-H. Mayer: Proceedings of International Workshop on Performance and Requirements of Structural Materials for Modern High Efficient Power Plants, Darmstadt University of Technology, Darmstadt, (2005), 48.
- 9) K. Miki, T. Azuma, T. Ishiguro, R. Hashizume, Y. Murata and M. Morinaga: Proceedings of 7th Liege

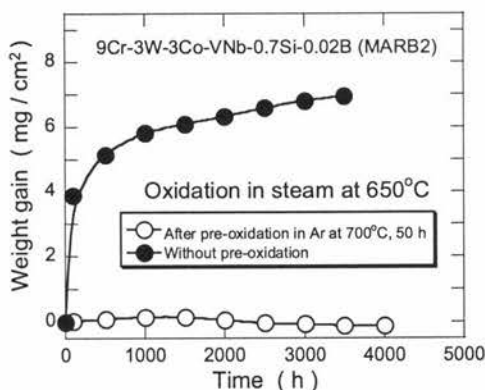


Fig.17 Weight gain of 9Cr-3W-3Co-VNb steel (MARB2) in steam at 650℃, after pre-oxidation in argon at 700℃

- Conference on Materials for Advanced Power Engineering 2002, Forshungszentrum, Julich, (2002), 1497.
- 10) 森永正彦, 湯川夏夫, 足立裕彦: 鉄と鋼, 71 (1985) 11, 1441.
- 11) 村田純教, 森永正彦, 橋詰良吉: 耐熱金属材料123委員会研究報告, 37 (1996) 3, 227.
- 12) H. K. D. H. Bhadeshia: ISIJ Int., 41 (2001), 626.
- 13) F. Brun, T. Yoshida, J. D. Robbison, V. Narayan, H. K. D. H. Bhadeshia and D. J. C. Mackay: Mater. Sci. Technol.: 15 (1999), 547.
- 14) F. Abe: Current Opinion in Solid State and Materials Science, 8 (2004) 12, 305.
- 15) 榎木義淳, 阿部富士雄: 材料, 51 (2002) 6, 701.
- 16) 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄: 鉄と鋼, 85 (1999) 11, 841.
- 17) 鈴木健太, 熊井真次, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄: 鉄と鋼, 86 (2000) 8, 550.
- 18) A. Strang and V. Z. Vodarek: Mater. Sci. Technol., 12 (1996), 552.
- 19) V. Sklenicka, K. Kucharova, M. Svoboda, L. Kloc, J. Bursik and A. Kroupa: Mater. Character., 51 (2003), 35.
- 20) A. Strang, V. Foldyna, J. Lenert, V. Vodarek and K.-H. Mayer: Proceedings of the 6th International Charles Parsons Turbine Conference, Maney Publishing, London, (2003), 427.
- 21) E. Lotofsky and H. Cerjak: Sci. Technol. Weld. Join., 9 (2004) 1, 31.
- 22) K. Kimura, K. Suzuki, Y. Toda, H. Kushima and F. Abe: as in 9), 1171.
- 23) K. Sawada, M. Taneike, K. Kimura and F. Abe: ISIJ International, 44 (2004) 7, 1243.
- 24) F. Abe: In "Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group VIII: Advanced Materials and Technologies", Ed. by K. Yagi, G. Merklings, T. U. Kern, H. Irie and W. Warlimont, Vol. 2 Springer-Verlag; Berlin, Heidelberg, New York; (2004), 161.
- 25) M. Yoshizawa and M. Igarashi: Proceedings of International Conference on Creep & Fracture in High Temperature Components, DEStech Publications, London, (2005), 110.
- 26) 伊勢田敦朗, 寺西洋志, 増山不二光: 鉄と鋼, 76 (1990) 7, 1076.
- 27) K. Maruyama, K. Sawada and J. Koike: ISIJ Int., 41 (2001), 641.
- 28) K. Maruyama and J. S. Lee: as in 25), 372.
- 29) F. Abe, S. Nakazawa, H. Araki and T. Noda: Metallurgical Transactions A, 23A (1002) 2, 467.
- 30) F. Abe: Metallurgical and Materials Transactions A, 34A (2003) 4, 913.
- 31) M. Prager: Pressure Vessel Piping, 288 (1994) 401.
- 32) 阿部富士雄: 溶接学会誌, 70 (2001) 8, 756.
- 33) F. Abe, H. Okada, S. Wanikawa, M. Tabuchi, T. Itagaki, K. Kimura, K. Yamaguchi and M. Igarashi: as in 9), 1397.
- 34) F. Abe: as in 2), 202.
- 35) 阿部富士雄: 金属, 75 (2005) 7, 626.
- 36) T. Horiuchi, M. Igarashi and F. Abe: ISIJ Int., 42 (2002) 12, S67.
- 37) M. Kimura, K. Kobayashi and K. Yamaguchi: Materials Science International, 9 (2003) 1, 50.
- 38) 櫻谷和之, 岡田浩一, 阿部富士雄: 鉄と鋼, 90 (2004) 10, 819.
- 39) H. Semba and F. Abe: as in 2), 1229.
- 40) F. Masuyama: as in 24), 200.
- 41) F. Masuyama: as in 24), 204.
- 42) National Institute for Material Science Creep Data Sheet, No. 48, (2002)
- 43) National Institute for Material Science Creep Data Sheet, No. 43, (1996)
- 44) M. Taneike, F. Abe and K. Sawada: Nature, 424 (2003), 294.
- 45) M. Taneike, K. Sawada and F. Abe: Metallurgical and Materials Transactions A, 35A (2004) 4, 1255.
- 46) M. Igarashi, S. Muneki, H. Hasegawa, K. Yamada and F. Abe: ISIJ Int., 41 (2001) 12, S101.
- 47) K. Kimura, K. Seki, Y. Toda and F. Abe: ISIJ Int., 41 (2001) 12, S121.
- 48) Y. Toda, M. Iijima, H. Kushima, K. Kimura and F. Abe: ISIJ Int., 45 (2005) 11, 1747.
- 49) 宗木政一, 五十嵐正晃, 阿部富士雄: 鉄と鋼, 88 (2002) 1, 95.
- 50) S. Muneki, H. Okada, H. Okubo, M. Igarashi and F. Abe: Materials Science and Engineering A, 406 (2005), 43.
- 51) 増山不二光: 非破壊検査, 44 (1995) 7, 477.
- 52) 小川和博: 溶接学会誌, 70 (2001) 8, 766.
- 53) 渡部 隆, 山崎政義, 本郷宏通, 田淵正明, 田辺龍

- 彦：鉄と鋼，90 (2004) 4，206.
- 54) 松井正数，田淵正明，渡部 隆，久保 清，阿部富士雄：材料，52 (2003) 2，119.
- 55) M. Tabuchi, M. Matsui, T. Watanabe, H. Hongo, K. Kubo and F. Abe : Materials Science Research International, 9 (2003) 1, 23.
- 56) 田淵正明，近藤雅之，本郷宏通，渡部 隆，殷 福星，阿部富士雄：材料，54 (2005) 2，162.
- 57) F. Abe, M. Tabuchi, M. Kondo and H. Okada : Proceedings of International Conference on WELDS 2005 : Design, Testing, Assessment and Safety of High Temperature Welded Structures, Hamburg, Germany, September 8-9 (2005), in press.
- 58) 大塚伸夫：配管技術，(1993) 10，51.
- 59) 中川精和：溶接学会誌，70 (2001) 8，762.
- 60) N. Nishimura, N. Komai, Y. Hirayama and F. Masuyama : Materials at High Temperatures, 22 (2005) 1, 3.
- 61) M. Morinaga, Y. Murata, R. Hashizume and Y. Sawaragi : ISIJ Int., 41 (2001) 3, 314.
- 62) 九津見啓之，板垣孟彦，阿部富士雄：鉄と鋼，88 (2002) 9，520.
- 63) H. Kutsumi, T. Itagaki and F. Abe : as in 9) , 1629.
- 64) T. Sato, Y. Fukuda, K. Mitsuhata and K. Sakai : as in 2) , 177.
- 65) T. Itagaki, H. Kutsumi, H. Haruyama, M. Igarashi and F. Abe : Corrosion, 61 (2005) 4, 307.
- 66) H. Kutsumi, H. Haruyama and F. Abe : as in 2) , 463.
- 67) H. Haruyama, H. Kutsumi, S. Kuroda and F. Abe : as in 2) , 412.

(2006年1月25日受付)