

# 展望

耐熱鋼および耐熱合金開発の現状と将来展望-4

## フェライト系耐熱鋼のオーステナイト系耐熱鋼への代替

Austenitic Steels Take Over Advanced Ferritic Steels beyond 700 °C

五十嵐正晃

Masaaki Igarashi

住友金属工業(株) 総合技術研究所  
商品基盤技術研究部 部長

### はじめに

地球温暖化防止に不可欠なCO<sub>2</sub>排出量削減と電力の安定供給を両立させるために、石炭火力発電プラントの高効率化が進み、現在では蒸気条件600℃、25 MPaにて送電端効率約42%を達成している<sup>1,2)</sup>。このような高温高压プラントの実現には、特に主蒸気管や管寄せ等で使用される大径厚肉管用高Crフェライト鋼の高強度化が不可欠であったが、W添加の新しいマルテンサイト系耐熱鋼が開発されて、その実用化を加速した<sup>3)</sup>。しかしながら、近年、高Crフェライト鋼では組織の長時間不安定性に起因した強度低下が顕著であることが明らかとなり、その原因究明と対策の確立が急務となっている<sup>2,4-7)</sup>。これまでにZ相生成によるMX強化相の消失など、いくつかの原因が提唱されているが、未だ詳細については不明な点が少ない<sup>4)</sup>。このような背景の下、我が国においては、NIMSを中心に650℃においても長時間クリープ強度が安定で、かつ十分な耐水蒸気酸化性を有する高Crフェライト鋼の研究開発が精力的に進められ、種々の指導原理を明らかにして、ブレイクスルーを実現している<sup>5)</sup>。一方、欧米においては、蒸気条件700℃、35 MPa (THERMIE AD700<sup>8)</sup>) や760℃ & 35 MPa (DOE USC project<sup>9)</sup>) のさらなる高温高压化を指向した研究開発が進行しているが、これらの実現には従来のフェライト鋼に替わって、Ni-Co基超合金で大径厚肉管を製造する必要があるなど、極めて高い目標設定となっている。

Fig.1は700℃ USCプラント用オーステナイト合金候補材のクリープ強度を示す<sup>9)</sup>。比較のため、高Crフェライト鋼の強度も併記した。図からも明らかなように目標強度100 MPaを満足しているのはNi-Co基超合金Alloy740や617などのみで、Fe-Ni基合金HR6Wでは僅か、また、オーステナイトステンレス鋼火SUS304J1HTBでは全く強度を満足できない。また、650℃程度以下では高Crフェラ

イト鋼の強度が長時間安定であるならば、十分適用可能であることも明らかである。

本稿では、我が国の高効率石炭火力発電プラントの実現を支えてきた高Crフェライト鋼のクリープ強度低下機構を明らかにすることによって、次世代700℃ A-USCプラントの実現に不可欠な新しいオーステナイト合金の開発について、その方向性を示すことを試みることにする。

### 2 高Crフェライト鋼の長時間クリープ強度低下

Fig.2に9Cr-3Co-3.3W-0.2V-0.05Nb-0.005Bをベース組成としC/N量を変化させた高Crフェライト鋼のクリープ破断強度を示す<sup>10,11)</sup>。図中の0.0139BはNIMS開発の高B添加鋼のデータを比較として示した<sup>5)</sup>。C/N添加量を変化させるとMXだけでなく、M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>やLaves相の析出形態・量が大きく変化するが、高応力域では高N添加鋼のクリープ強度が高い。しかしながら、低応力長時間試験における強度低下は高N添加鋼において大きくなることが明らかとなった。

この傾向を詳細に解析するため、それぞれのクリープ曲線

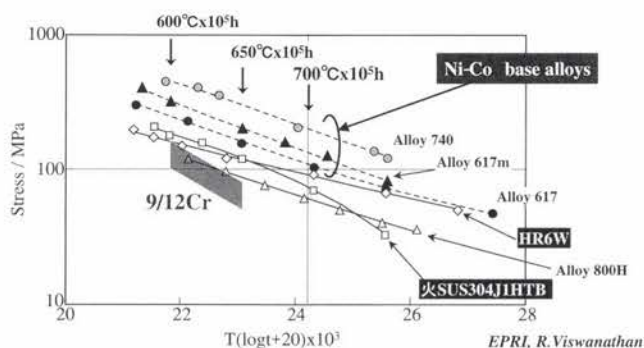


Fig.1 Creep strength of the candidate materials for 700℃ USC boilers<sup>9)</sup>

を比較検討した結果をFig.3に示す。高N鋼0.08C-0.05Nは初期クリープ速度が小さく、遷移クリープ域においてクリープ歪みの増加に伴って急激なクリープ速度の低下を示すが、極めて小さな歪みから加速クリープが発現してクリープ速度が急激な増加に転じる典型的な不均一クリープ変形の特徴を呈している。一方、低N鋼0.12C-0.002Nは遷移域におけるクリープ速度の低下は緩やかで、比較的大きな歪みに至ってから初めて加速クリープが発現していることから、均一クリープ変形が支配的と推定される。また、到達最小クリープ速度は高N鋼に及ばないが、より低応力試験では両者が逆転する可能性も示唆される。注目すべきは最小クリープ速度の応力指数で、高N鋼では4~5程度に低下しているが、低N鋼では8と大きく、この応力域における両鋼のクリープ変形機構に明確な差異が現れている。

この様な低応力域におけるクリープ変形機構を詳細に解析することによって、フェライト鋼のさらなる高強度化に向け

た指導原理を明らかにすることができる。また、得られた指導原理はオーステナイト鋼のさらなる高強度化にも展開が可能であることから、まず、フェライト鋼について、クリープ変形に伴う組織変化を詳細に解析した。Fig.4は低N鋼と高N鋼のクリープ破断材の破断部近傍TEM組織、明視野像とHAADF (High-Angle Annular Dark Field) 像を示す。ほぼ同程度の破断時間であるにも拘わらず、両鋼の組織は大きく異なっている。すなわち、低N鋼では粒界等に析出した $M_{23}C_6$  (Fig.4 (b) ; HAADF像における暗色相) が密に分布している上に、Laves相 (同白色相) もより微細で多量に析出しているのに対し、高N鋼では、 $M_{23}C_6$ の分布は疎であり、Laves相は既に粗大化している (Fig.4 (d))。この様に、フェライト鋼においてはC/Nの微妙な差異が、長時間組織安定

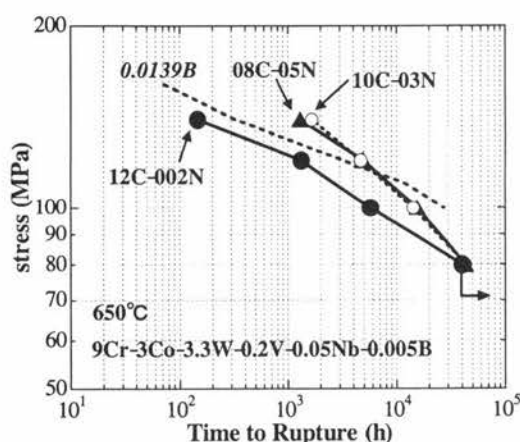


Fig.2 Creep strength of 9Cr steels with changing C/N<sup>5, 10, 11)</sup>  
12C-002N denotes 0.12C-0.002N.

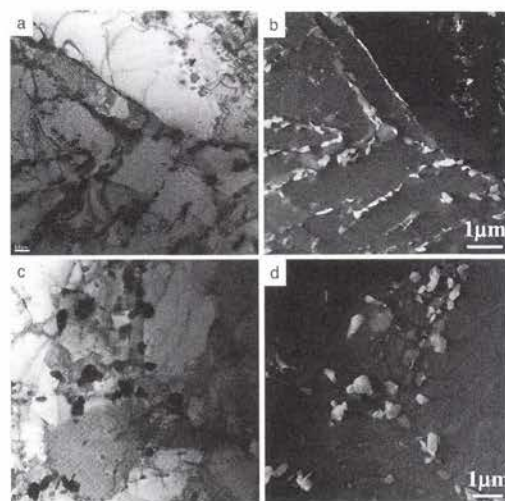


Fig.4 TEM micrographs of the ruptured specimens, (c) and (a) 0.12C-0.002N (650°C, 100MPa, 5741h) and (a) and (b) 0.08C-0.05N (650°C, 120MPa, 4892h)  
(a) and (c) bright field, and (b) and (d) HAADF images.

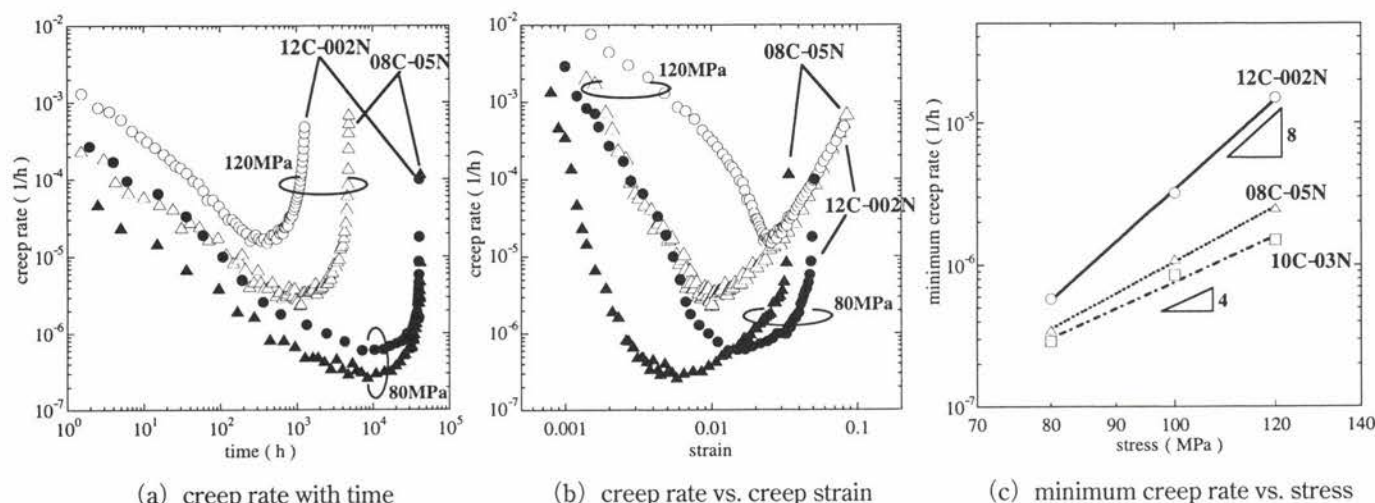


Fig.3 Creep curves of 0.08C-0.05N, 0.10C-0.03N and 0.12C-0.002N steels crept at 650°C with stresses of 140, 120, 100 and 80MPa  
(a) creep rate with time, (b) creep rate vs. creep strain, and (c) minimum creep rate vs. stress.



性を支配する粒界析出物の形態・分布とその安定性に極めて重要であることが明らかとなった。

Fig.5はFig.4で示した破断材に析出していたMXのHAADF像の一例である。低N鋼においてはNbC系の球状MXが粒内、あるいはラス界面等に微細（等価直径5～20nm）に分散析出しているが（Fig.5（a））、高N鋼においてはVNbN系のMXが50～100nmと比較的粗大でかつ多量に析出している（Fig.5（b））。

VNbNの多量分散析出は遷移クリープ域においては有効な転位障壁として作用し、クリープ速度を急激に低下させるため、これが高N鋼の高応力域における主要な強化因子である。一方、低N鋼においては、より微細なNbCが分散析出しているが量的に少ないため、高応力域におけるクリープ抵抗としては十分寄与していないものと推察される。このことは計算状態図による析出相の比較からも容易に類推される。Fig.6はThermo-Calc.を用いて計算した各鋼のMXと $M_{23}C_6$ の平衡析出量の比較である。焼き戻し温度、並びに試験温度におけるMXの析出量を比較すると、高N鋼では低N鋼よりもMXの析出量がほぼ一桁多くなっており、この差が遷移クリープ域におけるクリープ速度低下の違いに現れたものと推察される。さらに注目すべきは $M_{23}C_6$ の析出量の差であるが、高N鋼は低N鋼に比べて $M_{23}C_6$ の析出量が6割程度と少ないため、クリープ破断材のTEM組織でみられたように、粒界 $M_{23}C_6$ は疎な分布となり、また、Laves相が既に粗大化していたものと推察される。

さらに新しい発見はZ相、NbCrVNの生成機構についてである。Z相はMXの構成元素を消費しつつ粗大化するため、

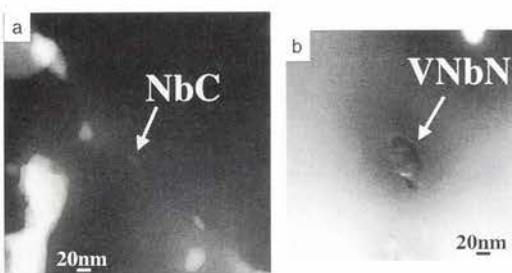


Fig.5 HAADF images of MX observed in the steels (a) 0.12C-0.002N and (b) 0.08C-0.05N taken from the same specimens in Fig.4

有害相と見なされてきた。Fig.7はFig.5bと同試料で確認されたZ相のHAADF像と元素マップを示す。Z相は点列状に分布したMXと共に、MXと同様な形状・大ききで生成することが明らかとなった。これはZ相がVNbN系MXが母相、あるいは $M_{23}C_6$ 中のCrと何らかの相互作用をすることによって生成したことを示唆している。

### 3 フェライト鋼のさらなる強化

Fig.8はフェライト鋼のクリープ変形機構と強化法に関する模式図である<sup>12)</sup>。遷移クリープ域では、ラス内過剰転位が消滅・再配列していくが、その結果ラスが粗大化して最終的には等軸サブグレイン化が部分的に進行し出すと、加速クリープが発現する。この遷移クリープ領域においては、全ての微細分散相が転位障壁としてクリープ抵抗に寄与し、転位の再配列・サブグレイン化を遅延させる。加速クリープ域では、サブグレイン化が進行して、等軸サブグレインが全面に伝播していき、最終的には付加応力に応じた容易変形モード組織を形成する。付加応力がさらに低下してMX分散相によって励起される内部応力と同程度かそれよりも小さくなると、もはやクリープ変形を持続するのに必要なラス内転位の移動・再配列が困難となり、替わって旧オーステナイト粒界やバケット粒界近傍に沿った不均一クリープ変形が支配的と

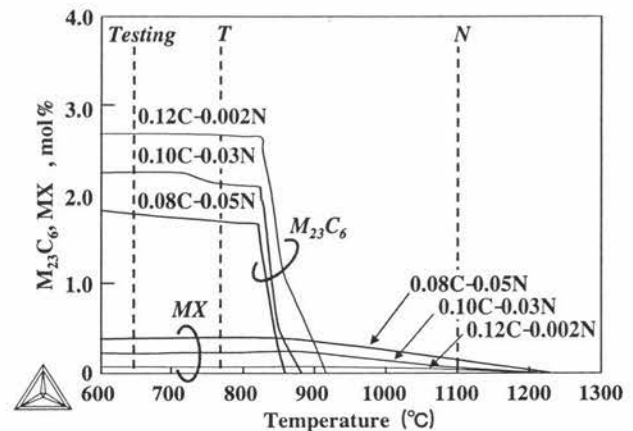


Fig.6 Calculated phase diagrams of the steels studied showing the amounts of  $M_{23}C_6$  and MX with temperature

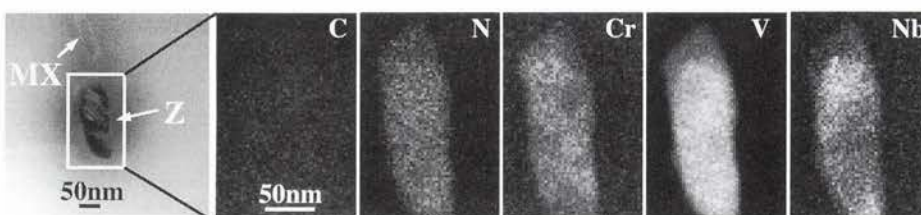


Fig. 7 A HAADF image and the corresponding EDS maps of Z phase in the steel 0.08C-0.05N taken from the same specimen in Fig.5b

なり、結果的にマクロには極めて小さなクリープ歪みであるにも拘わらず加速クリープが発現する。その様な変形様式ではラス、ブロック、パケット界面や旧粒界析出物の安定化がクリープ抵抗の向上に不可欠となる。すなわち、先の低N鋼で認められたように、粒界 $M_{23}C_6$ やLaves相の安定性が高温長時間クリープ強度の向上には不可欠なのである<sup>10, 11)</sup>。

## 4 既存オーステナイトステンレス鋼のクリープ変形機構

次世代700℃ A-USCプラントに適用可能な新しい高強度オーステナイト合金を探索することを目的として、既存ステンレス鋼のクリープ変形機構を解析し、さらなる高強度化の指針を得ることとした。Fig.9は汎用オーステナイトステンレス鋼304Hの650℃におけるクリープ変形挙動をフェライト鋼と比較したものである<sup>13)</sup>。304H鋼のクリープ変形の特徴は、遷移域ではクリープ速度はクリープ歪みの増加と共に

緩やかに低下して十分大きな歪みを示した後に加速クリープへ移行し、加速クリープ域においてはクリープ速度はフェライト鋼のように急激に増加するのではなく、極めて緩やかな増加を示すことである。これは304H鋼では遷移域、加速域の何れにおいても均一クリープ変形が支配的であることを示している。Fig.10は304H鋼クリープ破断材、並びに中断材のTEM組織を示す。オーステナイト鋼では初期転位密度は極めて小さい。遷移クリープ域において転位が粒内に徐々に導入されて加工硬化していくが、その際、局所的な硬化を抑制するように均一変形が持続する。その後、転位密度がさらに増加するとサブグレインを形成し始めるが、それによってフェライト鋼と同様に加速クリープが発現して、クリープ速度は増加に転じる。サブグレインは加速クリープの進行と共に粒全体へ拡大して、容易変形モード組織となるが、フェライト鋼に比べ加工硬化し易いことから、変形は均一となり、急激なクリープ速度の増加には至らない。従って、フェライ

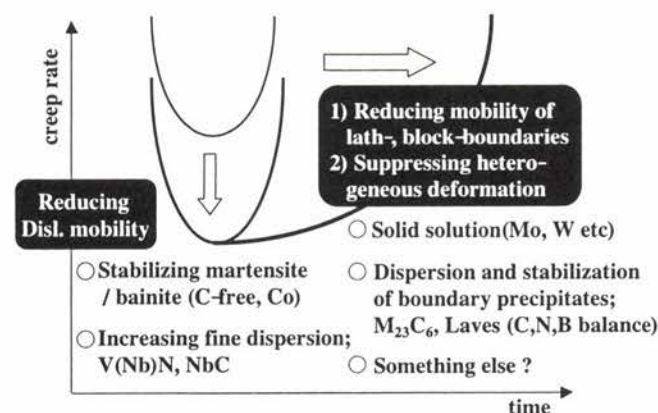


Fig.8 Guiding principles for further strengthening of ferritic steels

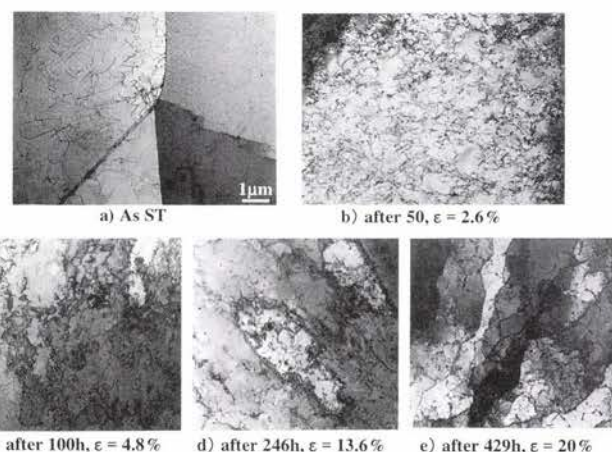


Fig.10 TEM micrographs of 304H steel crept and interrupted at 650℃ with 147MPa

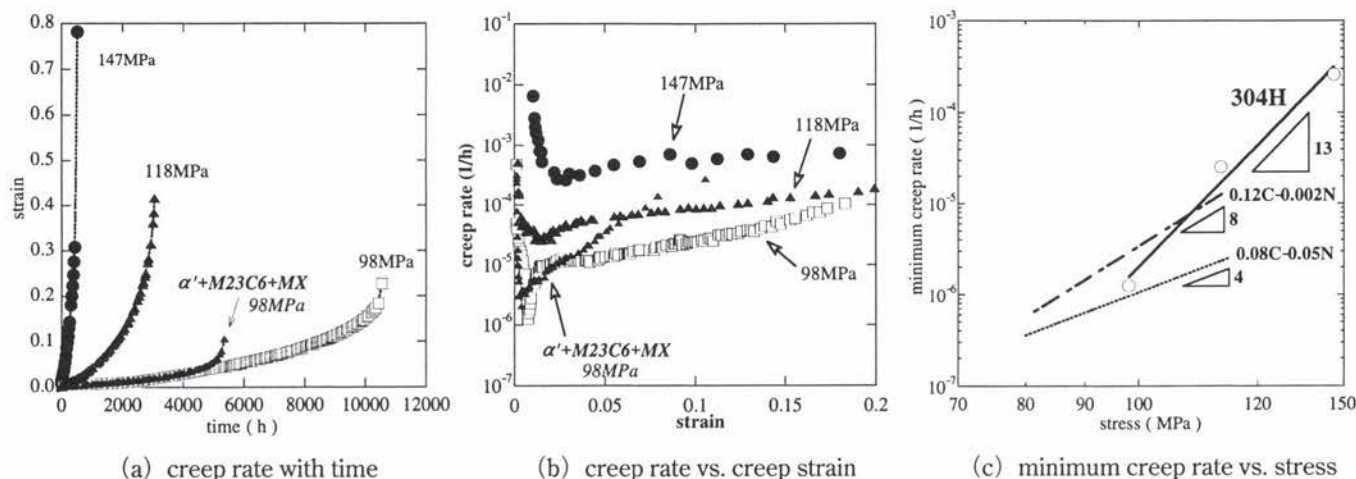


Fig.9 Creep curves of a type 304H austenitic steel crept at 650℃ with stresses of 147, 118 and 98MPa. (a) creep strain with time, (b) creep rate vs. creep strain, and (c) minimum creep rate vs. stress.



ト鋼のようにマクロには極めて小さな歪みから不均一変形によってクリープ速度が加速的に増大することはない。この変形様式は低応力下のクリープ変形でも同様であることが確認されており、その場合にはさらに粒内に $M_{23}C_6$ が転位上に微細析出し、転位障壁として有効に作用すると共にサブグレイン化を著しく抑制することに寄与しているが明らかとなった (Fig.11)。

## 5 フェライト鋼からオーステナイト鋼へ、さらなる高強度化に向けて

フェライト鋼とオーステナイト鋼のクリープ変形機構の詳細解析から、オーステナイト合金のさらなる高強度化に向けてFig.12に示すような指導原理が導かれる。すなわち、MX、NbCrN、 $M_{23}C_6$ 、Cu、 $\alpha$ -Cr、 $\gamma'$ やLaves相など全ての微細分散相は遷移クリープ域において転位障壁としてクリープ抵抗に寄与し、サブグレイン形成を遅延させる。加速クリープ域においては、付加応力に応じた容易変形モード組織に到達するまでサブグレイン化が進行するため、そのような変形



Fig.11 A TEM micrograph of 304H steel crept at 650°C with 98MPa and ruptured after 10558h

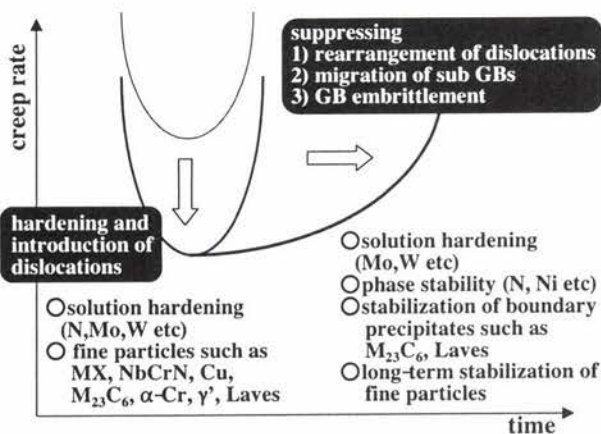


Fig.12 Guiding principles for further strengthening of austenitic steels

モードでは、サブグレイン界面の移動と粒界の安定化によってクリープ抵抗を向上できる。そのためには $M_{23}C_6$ やLaves相の微細安定化が重要である<sup>7)</sup>。Mo、W、N等による固溶強化もオーステナイト合金の基本強化法として重要であるが、相安定性の向上による $\sigma$ 脆化の抑制も強度・延性の向上に必要な場合がある<sup>14)</sup>。

これらの強化法はFe-Ni基合金 (0.08C-23Cr-43Ni-7W-0.1Ti-0.2Nb-0.003B) の強化にも寄与している。この合金は $M_{23}C_6$ 、MX、Laves相等による分散強化とW固溶強化、さらにはBによる析出物の長時間安定化によってFe-Ni基合金としては最高レベルのクリープ強度と良好な延性を有している。このことはFig.13に示すように700°C、98 MPaのクリープ試験、58798h破断材のTEM組織観察にて確認された。すなわち、この様な長時間破断材においても $M_{23}C_6$ 、MX、Laves相が有効な微細分散強化相として存在し、転位障壁となっていることが明確に示されている。

Fe-Ni基合金を次世代700°C A-USCプラントに適用するにはさらなる高強度化が望まれるが、その方法としては、W添加量の増加によるLaves相の析出量増加や新たな析出強化相として $\gamma'$ 相や $\alpha$ -Cr相を生成させることも状態図的には可能であることが確認されている<sup>14)</sup>。しかしながら、何れの場合にも高強度化が達成できてもクリープ延性の低下、時効脆化、あるいは難加工性など、構造部材として総合的な要求特性を満足する必要がある、それらについては今後系統的な研究開発を継続する必要がある。

## 6 結言

我が国の高効率石炭火力発電プラントの実現を支えてきた高Crフェライト鋼のクリープ強度低下機構の解析から、次世代700°C A-USCプラントの実現に不可欠な新しいオーステナイト合金の開発について、その方向性を示すことを試みた。欧米では、新たな材料開発ではリスクを取らずに、実績ある既存のNi-Co基超合金を転用し、その製造可能性を優先して配管を小径・多系統化するなど設計面で制約を設けることで700°C級プラントの実用化を指向している。一方、我

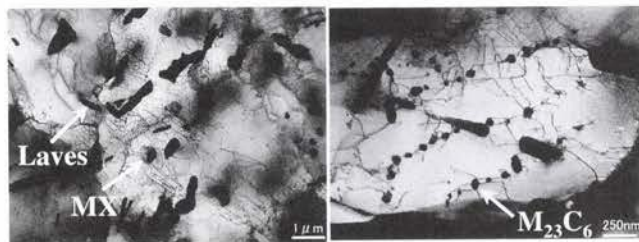


Fig.13 TEM micrographs of the specimen of HR6W crept and ruptured after 58798.4h at 700°C

が国においては、徹底的な効率向上と経済性を追及して、電力ベストミックスの一翼を担える次世代700℃A-USCプラントの開発が模索されており、そのためには材料の極限性能の追求が必須の課題となっている。今後、世界に類を見ない極限強度フェライト鋼が開発・実用化され、さらには、Fe-Ni基合金、Ni基超合金による大径厚肉管が量産されることによって、日本発の次世代USC発電技術が世界のCO<sub>2</sub>排出量削減と電力の安定供給に大いに寄与できる日が到来することを期待している。本稿を読まれた読者の一人でも多くの方が、このチャレンジングな開発に共感いただければ幸甚である。

# 参考文献

- 1) K. Muramatsu : Proc. Advanced Heat Resistant Steels For Power Generation, ed. by R. Viswanathan and J. Nutting, The University Press, Cambridge, (1998), 543.
- 2) K. H. Mayer : Proc. 28<sup>th</sup> MPA seminar, Stuttgart, (2002), 47.
- 3) F. Masuyama : Proc. Advanced Heat Resistant Steels For Power Generation, edited by R. Viswanathan and J. Nutting, The University Press, Cambridge, (1998), 33.
- 4) J. Hald : Proc. 28<sup>th</sup> MPA seminar, Stuttgart, (2002), 54.
- 5) F. Abe : Proc. of EPRI Conference on Materials and Corrosion Experience for Fossil Power Plants, South Carolina, USA, (2003), in press.
- 6) K. Kimura, H. Kushima and F. Abe : Proc. 8<sup>th</sup> Int. Conf. On Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, ed. by T. Sakuma and K. Yagi, Trans Tech Publications, Switzerland, 171-174 (2000), 483.
- 7) M. Igarashi, S. Muneki and F. Abe : Proc. 8<sup>th</sup> Int. Conf. On Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, ed. by T. Sakuma and K. Yagi, Trans Tech Publications, Switzerland, 171-174 (2000), 505.
- 8) R. Blum and R. W. Vanstone : Proc. of the 6<sup>th</sup> International Charles Parsons Turbine Conference, 16-18 September 2003, Dublin, Ireland, Eds. A. Strang, R. D. Conroy, W. M. Banks, M. Blackier, J. Leggett, G. M. McColvin, S. Simpson, M. Smith, F. Starr and R. W. Vanstone, (2003), 487.
- 9) R. Viswanathan : Proc. of EPRI Conference on Materials and Corrosion Experience for Fossil Power Plants, South Carolina, USA, (2003), in press.
- 10) K. Yamada, S. Muneki, M. Igarashi and F. Abe : ISIJ Int., (2003), 779.
- 11) M. Igarashi, K. Yamada, H. Okubo, S. Muneki and F. Abe : CAMP ISIJ, 19 (2005), 303. (in Japanese)
- 12) M. Igarashi and M. Yoshizawa : Proc. of EPRI Conference on Materials and Corrosion Experience for Fossil Power Plants, South Carolina, USA, (2003) in press.
- 13) M. Igarashi, M. Yoshizawa, H. Okada, H. Matsuo, Y. Yamadera and A. Iseda : CAMP ISIJ, 17 (2003), 336. (in Japanese)
- 14) M. Igarashi, H. Okada and H. Semba : Proc. 8<sup>th</sup> Workshop on the Innovative Structural Materials for Infrastructure in 21<sup>st</sup> Century, NIMS, Tsukuba, (2004), 194.

(2006年3月6日受付)