

状態図計算に基づいた耐熱鋼開発の現状

Thermodynamic Consideration on Development of Advanced Heat Resistant Steels

五十嵐正晃 商品基盤技術研究開発部 部長 Masaaki Igarashi

し はじめに

CO₂排出削減に向けて高効率化への取り組みが最も進んで いる石炭焚き火力発電においては、蒸気条件を高温高圧化し た超々臨界圧 (USC; Ultra Super Critical) ボイラの実用化 が急速に進められ、熱効率42%を実現できる600℃級(蒸気 温度が593℃~600℃、圧力が246~275気圧程度) プラン トが石炭火力による発電量のほぼ半分を占めるまでに至って いる¹⁻³⁾。これらの高効率USC発電プラントの開発過程では、 ボイラの各構造部材に要求される特性に応じて、炭素鋼(C steels) から高Crオーステナイト系ステンレス鋼 (high Cr austenitic stainless steels) まで種々の耐熱鋼が開発・実用 化されてきた^{3,4)}。本報告ではこれら耐熱鋼の開発過程にお いて、近年急速に普及した熱力学ソフトウェアによる状態図 計算がどこまで寄与できてきたのかを簡単な例で紹介し、今 後の材料開発、合金設計に対して状態図計算の果たすべき役 割について探ってみたい。なお、本報告では状態図の計算に Thermo-Calc. (version g) を用い、熱力学データベースと してはFE41、TCFE3、Ni-Dataを適宜使用しているが、 データベースそのものの妥当性を検証するものではないた め、一部に相互作用パラメータのない合金系についてもその まま使用していることを予めご了承いただきたい。

(2) 耐熱鋼とは

Fig.1に火力発電プラントのボイラ系統図と火炉 (furnace)・過熱器 (superheater)・再熱器 (reheater)・管 寄せ (header)・主蒸気管 (main steam pipe)の外観写真、 並びにそれぞれに使用される耐熱鋼の材質例を示す⁴⁾。火炉 では石炭等の燃焼によって水を蒸気へ転換するが、気密を保 つために管を互いに溶接して一体としたパネル構造とする (その鋼管は水壁管 (water wall tube)とも呼ばれる)。鋼管 の到達温度は450℃程度以下であるため、炭素鋼 (C steels) から低合金鋼 (low alloy steels) までが使用されるが、より 高強度でかつ溶接施工が容易な材料が開発されている⁵⁾。過 熱器・再熱器では蒸気がさらに高温・高圧化され、プラント の発電効率を決定する最高蒸気条件 (例えば600℃、275気 圧) に曝される。これらの部材が高温・高圧に耐えるために は、高温においてクリープ強度の高い材料が必要であり、同 時に内部は水蒸気酸化、外部は石炭等の燃料による溶融塩 (高温) 腐食が問題となる。そのため、高強度・高耐食の高 Cr ステンレスボイラチューブが使用される⁶⁻⁸⁾。管寄せ・主 蒸気管は大量の高温・高圧水蒸気をタービンへ供給するた め、大径鋼管が使用される。従って高強度材が必要であるが、 同時に火力発電プラントが日常的に起動・停止を繰り返す負 荷変動運転に対応するため、主蒸気管等には強度ばかりでな く、靱性や耐熱疲労特性も要求される。そのため熱膨張・熱



Fig.1 A schematic illustration of fossil fired boiler and photographs of water wall tubes, superheater tubes, header and main steam pipe $^{\rm 4)}$

伝導特性に優れるフェライト系の高強度9~12%Cr鋼(9-12%Cr ferritic steels)が種々開発されている⁹⁾。Fig.2に炭 素鋼から12Cr鋼に至るフェライト系耐熱鋼の開発系統図を 示す^{4,5)}。フェライト系耐熱鋼の高温強度の向上は、(1) 転 位強化(C、Nなどによるマルテンサイト・ベイナイト変態)、 (2)固溶強化(Mo、Wなど)、(3)析出強化(Cr、V、Nb炭 窒化物、Cuなど)によって実現された。一方、耐食性の向 上はCr、Siによる効果が大きい。

Fig.3に18Cr-8Ni系汎用ステンレス鋼から、高耐食性の 25Cr系オーステナイトステンレス鋼に至るオーステナイト 系ステンレスボイラチューブの開発系統図を示す⁵⁾。オース テナイト鋼はフェライト鋼に比べ、種々の合金元素を多量に 固溶できることと、高温での元素拡散が遅いという決定的な 利点を有することから、高強度、かつ高耐食性を発現可能で ある。しかしながら、フェライト鋼のような転位強化は利用



Fig.2 A tree chart of ferritic boiler steels developed 4)



Fig.3 A tree chart of austenitic boiler steels developed 4)

できないため、高温強度の向上には(1)固溶強化(Mo、W など)、(2)析出強化(Cr、Ti、Nb炭窒化物、Cu、金属間 化合物など)が主に用いられてきた。また、高Cr化によっ て優れた耐食性が得られる反面、 σ 相等の粒界析出による脆 化懸念があるため、Ni、N等の添加で相安定化が図られて いる⁶⁾。

3 耐熱鋼の基礎となる状態図

耐熱鋼の基礎となる合金系はFe-Cr-C-Nであり、実用鋼 では、さらに種々のフェライト生成元素 (Si、Mo、W、V、 Nb、Ti等) とオーステナイト生成元素 (Mn、Ni、Cu、Co 等)が添加された多成分系となる。Fig.4に高Crフェライト 鋼を例にその基礎となる状態図としてFe-9Cr-0/1.0 mass %C-0.3Si-0.5 Mn5 元系の状態図を熱力学ソフ トウェアThermo-Calc.にて計算した結果(C等組成断面) を示す¹⁰⁾。一見すると高温域での包晶反応を初めFe-C2元 系状態図と類似しているが、炭化物はセメンタイトFegCで はなく、極低C域からCr炭化物M₂₃C₆(M;主にCr、Fe) が安定で、C量の増加と共にM23C6→M7C3へ変化していく のが特徴である。ここでCを実用鋼レベルの0.1 mass%に 固定し、実用材料に近い合金元素を全て添加してCr量を 0~15 mass %まで変化させた場合の計算状態図 (Fe-0/15 mass % Cr-0.1C - 0.3Si - 0.5 Mn - 1 Mo - 1W - 0.2 V-0.05Nb-0.05N)をFig.5に示す。この状態図ではMo、Wの 添加によって炭化物がM23C6に加えて低Cr側ではM6Cが新 たに生成し、さらに高Cr側ではFe₂ (Mo、W) 系の金属間 化合物Laves相を700℃程度以下で生成する。また、V、Nb 添加によってMX (M; V、Nb、X; C、N) 炭窒化物が新 たに析出することが解る。Cr量による特徴的な変化は、Cr



Fig.4 Calculated phase diagram of Fe-9Cr-C-0.3Si-0.5Mn¹⁰

量増加に伴ってオーステナイト域 (γ、あるいは γ+MXの 領域)が急速に顕著に縮小され、Cr>11 mass%ではオース テナイト単相化がもはや困難となる、すなわち、焼ならし温 度 (~1050℃) においても δ フェライトが残存する (図中で は、簡単のため高温フェライト相δも低温フェライト相αと 同じ表記としている)。9 mass % Cr では実用鋼の熱処理・ 使用温度に対応する平衡相(組織)が、焼ならし時(図中A 点) には γ + MX、焼戻し時 (同B点) では α + MX + M₂₃C₆、 使用時 (同C点) には α + MX + M₂₃C₆ + Laves となる。実 用鋼の組織は焼ならし後の冷却によってオーステナイトから マルテンサイトに変態するため、ラスマルテンサイト組織 α'+MXとなるが、それを焼戻すと、焼戻しマルテンサイト に微細な $MX \ge M_{23}C_6$ が析出した $\alpha' + MX + M_{23}C_6$ 状態とな る。さらに650℃程度の使用温度域では、新たにLaves相が 析出した組織 α' +MX+M₂₃C₆+Lavesとなる。このような 状態図計算によって、高Crフェライト鋼の組織をある程度 予測し、必要に応じて合金元素を種々添加、あるいは低減す ることで、オーステナイト単相域の拡大や、A₁変態点の上



Fig.5 Calculated phase diagram of Fe-Cr-0.1C-0.3Si-0.5Mn-1Mo-1W-0.2V-0.05Nb-0.05N ¹⁰⁾

昇、MX、M₂₃C₆等析出物の種類の変化や量の制御をある程 度見積もって実施できるようになっている。

近年、高Crフェライト鋼の長時間クリープ強度低下が問 題となっているが、マルテンサイト組織の長時間安定性と密 接に関連していることが明らかになりつつある¹⁰⁾。筆者ら は、マルテンサイト母相の安定化と強化の観点から、マルテ ンサイトの熱力学的な安定性をT₀温度(γ 、 α 'の自由エネル ギーが等しくなる温度; $G_{\gamma} = G_{\alpha}$) から¹¹⁾、またマルテンサ イトの強化をM。点を指標(M。点の低下は変態歪み強化が大 きいことを意味する) として評価し¹²⁾、合金元素の分類を試 みた¹⁰⁾。その一例をここに紹介したい。Fig.6はThermo-Calc.を用いて計算したFe-5 mol%X(X; Cr、W、Mo、 Co、Ni、Pd、Pt、Rh、Ir) 系の γ 、 α (= α ') 相のGibbs自 由エネルギーとT₀温度を示す。図から明らかなようにフェ ライト生成元素は基本的にマルテンサイト (フェライト)相 を熱力学的に安定化する (To温度を上昇させる) が、オース テナイト生成元素は、Coを除いて、全てマルテンサイト相 を熱力学的に不安定化させる (To温度を著しく低下させる)。 Fig.7は得られたT₀温度とM_s点を用いてFe-X系のマルテン サイトの安定性と強化について合金元素の影響を分類したも のである。この分類から明らかなようにマルテンサイトの安 定化と強化を同時に実現できるのはMo、Wのみであり、 オーステナイト生成元素はCoを除いてマルテンサイトを強 化するが、逆にマルテンサイトを不安定化させる。一方、 フェライト生成元素はマルテンサイトを安定化するが、V、 Nbは母相の強化に寄与しないことが明らかなった。



Fig.8は先進USC発電プラントの主蒸気管・管寄せ等で実 用化され、さらに高強度化が指向されている高Crマルテン サイト系耐熱鋼の状態図をCo量を0~5%まで変化させて示 したものである(Fe-9Cr-0/5 mass%Co-0.08C-0.3Si-



Fig.6 Change in free energy of Fe-5mol%X system with temperature showing T_0 ($G_v = G_a$) evaluated using Thermo-Calc¹⁰

0.5 Mn-3.3W-0.2 V-0.05Nb-0.05N)。既開発鋼よりも更に 高強度とするため、Fig.5 に比べてW添加量を高めた結果、 0.5%<Coではオーステナイト単相化は困難となっている が、Co添加量の増加と共に、オーステナイト域が顕著に拡 大することと、一方、他のオーステナイト生成元素と異なり、 A₁点がほとんど低下しないことが特徴である。また、MXの 高温安定領域が拡大することも特筆される。

Fig.9は、Co添加量を3%とした実用モデル鋼(Fe-3Co-9Cr-0.08C-3.3W-0.3Si-0.5 Mn-0.2 V-0.05Nb-0.05N)の 1100℃焼ならし、730℃焼戻し熱処理後の透過電子顕微鏡組 織を示す。この鋼は微細MXとM₂₃C₆が析出した典型的な焼 戻しマルテンサイト組織を呈しており、Fig.8の状態図から



Fig.7 Change in free energy curves with alloying elements showing thermodynamic stability and strength of martensite



Fig.8 Calculated phase diagram of Fe-Co-9Cr-0.08C-3.3W-0.3Si-0.5Mn-0.2V-0.05Nb-0.05N

の予測と一致している。同じ鋼のクリープ特性(応力一破断 時間線図)をFig.10に示す。比較のため、C/N量を変化さ せた鋼のデータも併せて示す¹³⁾。図から明らかなように高 応力・短時間試験では、高N(0.08C-0.05N)鋼のクリープ 強度が高く、逆に、高C(0.12C-0.002N) 鋼のクリープ強度 が低い。しかしながら、低応力・長時間試験では、高N鋼 において強度低下が顕著となる傾向が認められ、高N鋼と 高C鋼の強度差(破断時間の差)はほとんど認められなくな る。このC/N添加量の違いによるクリープ特性の変化は、 MX、M₂₃C₆等析出物の種類・形態・量の違いに起因するこ とが明らかとなっている。そこで、この2種の鋼について、 状態図計算により析出相の種類と量の違いを見積もってみ た。結果をFig.11に示す。同図から明らかなようにMXの 析出量は高N鋼が高C鋼の5倍以上あり、これが高応力短時 間域でのクリープ強度に影響を及ぼしている。一方、M22C6 は、逆に高C鋼の方が約1.5倍程度多く生成することとなり、 これが低応力長時間域で高C鋼のクリープ強度が回復した最 大の要因である。ここで析出物の量がクリープ特性の違いを



Fig.9 A typical TEM micrograph of a 9Cr steel



Fig.10 Creep strength of 9Cr steels with changing C/N



Fig.11 Calculated phase diagrams of the 9Cr steels studied showing the amounts of $M_{23}C_6$ and MX with temperature

説明できるとしたが、詳細には析出物の形態、大きさ、析出 場所、分布(分散状態)が重要であることは言うまでもない。 Fig.12は両鋼に析出したMXの透過電子顕微鏡写真の一例で あるが、詳細なEDX、EELS等による組成分析の結果も併 せると、高C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、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。それぞれの組成に ついては、状態図の計算から得られたMX組成とほぼ一致し ているが、MXの形態や分散状態については、状態図計算か ら、到底知ることはできない。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になっている。一方、高C鋼に おいては、より微細なNbCが分散析出しているが、析出が 少量のため、高応力域のクリープ強化には十分に寄与してい ないものと推察される。Fig.13は同様にして、旧オーステ ナイト粒界近傍に析出したM23C6とLaves相の析出状態を比 較したものである。高C鋼では粒界等に析出したM₂₃C₆ (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 対して、高N鋼では、M23C6の分布は疎であり、Laves相は 既に粗大化を開始している。低応力長時間域ではラス・ブ ロック境界の移動を伴う等軸サブグレイン化が進行して加速 クリープが顕著となるため、界面析出物が密に分布している 高C鋼がよりクリープ抵抗に優る。状態図計算ではLaves相 の析出量に大差はなく、その形態の変化は他の析出物の影響 を大きく受けているものと推察され、やはり組織を状態図だ けから予測することができないことを端的に示している。

以上のようにフェライト系耐熱鋼においては、現状の熱力 学データベースを用いて状態図を計算し、平衡相の種類と量 を特定して、組織を定性的には予測できる状況にあると言え



Fig.12 HAADF images of MX observed in the 9Cr steels 0.12C-0.002N (a) and 0.08C-0.05N (b) taken from the same specimens in Fig.10



Fig.13 HAADF images of $M_{23}C_6$ and Laves phases observed in the 9Cr steels 0.12C-0.002N (a) and 0.08C-0.05N (b)

るが、クリープ特性を支配する組織の詳細、すなわち、各相 の形態、大きさ、析出場所、分布(分散状態)に関する情報 は得られないため、合金設計には組織の検証と特性への影響 を明らかにすることが不可欠である。また、近年明らかにな りつつある微量B添加によるクリープ特性の向上機構の解明 には、ボライドやBN等の微細析出、あるいはM₂₃C₆の安定 化など、直接観察が難しい上に、熱力学データが未整備のた め、今後、さらに精緻な実験による析出相の同定と共に析出 相の熱力学的な安定性の考察が不可欠である。



オーステナイト系ステンレス鋼やNi基合金の状態図計算 では、従来から脆化相であるσ相の生成予測と超合金の強化 相であるγ′相の状態図計算が精力的に行われてきた。紙面 の都合から詳細については他の解説記事を参照されたいが、 ここでは、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、 筆者らが進めている既存ステンレス鋼のクリープ変形機構の 解析に基づく、さらなる高強度化の試みについて簡単に紹介 したい。オーステナイト系ステンレス鋼におけるクリープ変 形の最大の特徴は、粒内の均一クリープ変形と、脆化相によ

る延性の低下である。Fig.14は既存オーステナイト系ステ ンレス鋼のクリープ変形組織のTEM写真であるが、粒内に M23C6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して均一クリープ変形 に対する抵抗として寄与していることが明らかとなってい る¹⁴⁾。このようなクリープ変形に対しては、M₂₃C₆の他にも MX、NbCrN、Cu、α-Cr、γ'やLaves相など全ての微細分 散相が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ことによって強化 に寄与する (Fig.15)。サブグレインの形成が進行すると加 速クリープへの移行が開始し、その後は、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、そのような変形モードでは、サブグレイン界面の移 動抑制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相等の界面析出物の微細安定化 が重要である¹⁴⁾。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、Mo、W等の 過剰添加はσ相等の脆化相生成を助長するため、Ni、Cu、 N等添加によるオーステナイト母相の相安定性向上が不可欠



Fig.14 A TEM micrograph of 304H steel crept at 650 ℃ with 98MPa and ruptured after 10558h



Fig.15 Guiding principles for further strengthening of austenitic steels

である7)。

これらの強化法を利用して700℃A-USCプラント用Ni基 合金 (Fe-23Cr-0.08C-43Ni-7W-0.1Ti-0.2Nb-0.003B) の さらなる高強度化を検討している。この合金はM22C6、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。Fig.16は同 合金の長時間クリープ試験破断材(700℃、98 MPa、 58798h破断)のTEM 組織写真を示すが、この様な長時間ク リープ破断材においてもM23C6、MX、Laves相が微細に分 散して強化相として有効な転位障壁となっていることが明確 に示されている。Ni基合金を次世代700℃A-USCプラント に適用するにはさらなる高強度化が必要と考えられている が、その方法としては、従来からのM23C6、MX、NbCrN 等の炭窒化物だけによる強化ではもはや限界であり、替わっ てLaves相、γ′相、α-Cr相等の金属間化合物による強化が 不可欠となっている。Fig.17はThermo-Clac.を用いて、Ni 基合金 (Fe-23Cr-0.08C-43Ni-7W-0.1Ti-0.2Nb-0.003B) で、W、Ni+Ti、Al、Crを増量して、それぞれLaves相、



Fig.16 TEM micrographs of the specimen of 0.08C-23Cr-43Ni-7W-0.1Ti-0.2Nb- 0.003B ruptured after 58798.4h at 700 °C





γ'相、α-Cr相の析出をどこまで増量可能かを試算した例で ある¹³⁾。この結果から、クリープ強度向上の観点からは、 これら金属間化合物の析出量を増加させて強化する余地が十 分あると結論できるが、これら化合物相の析出によって、延 性・靭性等他の特性がどのように変化するかを慎重に見極め て、今後さらに開発を継続していく必要がある。

6 おわりに

CO₂排出削減に向けて高効率化への取り組みが進んでいる 石炭焚き火力発電ボイラ用耐熱鋼の開発過程において、状態 図計算がどこまで寄与できてきたのかを簡単な例で紹介し、 今後の材料開発、合金設計に対して状態図の果たすべき役割 について探ってみた。

フェライト系耐熱鋼においては、現状の熱力学データベー スを用いて状態図を計算し、平衡相の種類と量を特定して、 組織を定性的に予測できる状況にあると言える。しかしなが ら、クリープ特性を支配する組織の詳細、すなわち、各相の 形態、大きさ、析出場所、分布 (分散状態) に関する情報は 状態図計算だけからは得られないため、実際の合金設計に際 しては計算から予測された平衡相が、如何に組織を形成して いくかを速度論的に検証して、材料特性への影響を明らかに していくことが不可欠である。また、次世代700℃A-USC プラント用にオーステナイト合金のさらなる高強度化が望ま れるが、その方法としては、Ni基合金において、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 γ'相や α-Cr相を生成させることも状態図的には可能であ ることが確認された。ただ、何れの場合にも高強度化が達成 できたとしてもクリープ延性の低下、時効脆化、あるいは難 加工性化など、構造部材として総合的な要求特性を満足でき るのかを検証していく必要があり、それらについては今後さ らなる系統的な研究開発が望まれる。

本稿にて耐熱鋼の合金設計の現状と組織制御の重要性について理解が深まり、今後、耐熱鋼の研究、さらには状態図計 算に必要な熱力学計算と組織の形成過程を記述できる速度論 的解析の研究がさらに発展することを念願している。

参考文献

- F. Masuyama : Proc. Advanced Heat Resistant Steels For Power Generation, ed. by R. Viswanathan and J. Nutting, The University Press, Cambridge, (1998), 33.
- 2) K. H. Mayer : Proc. 28th MPA seminar, Stüttgart, (2002), Paper No.47.
- 大塚哲夫,山地裕一,竹中進,一柳真規,門馬弘昌, 高野伸一:火力原子力発電,57 (2006),734.
- 4)五十嵐正晃,吉澤満,岡田浩一,松尾弘,山寺芳美, 伊勢田敦朗: CAMP ISIJ, 17 (2003), 336.
- 5)伊勢田敦朗:配管技術,48(2006),26.
- Y. Sawaragi, N. Otsuka, H. Senba and S. Yamamoto : Sumitomo Search, 56 (1994), 34.
- Y. Sawaragi, N. Otsuka, K. Ogawa, S. Kato and S. Hirano : The Sumitomo Search, 48 (1992), 50.
- 8) Y. Sawaragi, Y. Teranishi, A. Iseda and K. Yoshikawa : Sumitomo Search, 44 (1990), 146.
- 9) A.Iseda, Y. Sawaragi, S. Kato and F. Masuyama : Proc. of the Fifth International Conf. on Creep Materials, Florida, (1992), 389.
- M. Igarashi, S. Muneki and F. Abe : Proc. of the 6th International Conference on Materials for Advanced Power Engineering, Liege Forschungszentrum Julich GmbH, (1998), I.659.
- 11) 土屋正行,泉山昌夫,今井勇之進:日本金属学会誌, 29 (1965),427.
- 12)泉山昌夫,土屋正行,今井勇之進:日本金属学会誌, 34 (1970), 291.
- M. Igarashi, H. Okada and H. Semba : Proc. 9th Workshop on the Innovative Structural Materials for Infrastructure in 21st Century, NIMS, Tsukuba, (2005), 96.
- M. Igarashi, H. Okada and H. Semba : Proc. 8th Workshop on the Innovative Structural Materials for Infrastructure in 21st Century, NIMS, Tsukuba, (2004), 194.

(2007年4月16日受付)