

特別講演

□第163回春季講演大会学術功績賞受賞記念特別講演
(2012年3月29日)

先進火力発電用9Cr鋼の長寿命合金設計

Alloy Design of 9Cr Steel for Advanced Power Plants to Achieve Long Life

阿部富士雄

(独)物質・材料研究機構 元素戦略材料センター
特命研究員

Fujio Abe



*脚注に略歴

1 はじめに

火力発電は我が国の電力の基幹を担っているが、低炭素社会に向けて発電効率向上やCO₂排出削減が強く求められている¹⁾。蒸気タービンを回して発電する石炭火力では、発電効率は蒸気の温度と圧力が高いほど高くなり、効率向上によってCO₂排出量は削減する。

フェライト系耐熱鋼は、オーステナイト系耐熱鋼やNi合金に比べて価格が低い上に、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ので、火力発電の大径厚肉鋼管(パイプ)やタービンロータのような大型構造物に大量に使用されてきた。しかし、拡散速度が大きいためクリープ強度が低く、Cr濃度が低いため耐酸化性も低い²⁾。現状の最高蒸気温度は610～620℃である。現在研究開発が進められている先進超々臨界圧(Advanced Ultra-supercritical, A-USC)火力発電では、高効率とともに経済性も要求されるため、安価なフェライト系耐熱鋼を650℃以下の低温部に使用し、高温強度は優れるが高価なNi合金は700℃程度の高温部のみに使用する考えになっている³⁾。このため、フェライト系耐熱鋼の高温化は、A-USCプラント実現の鍵を握っている。

高温化と並んで重要なのが長寿命化である。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、数十年の長期にわたって使用される場合が多い。従って、高温構造材料に対しては10万時間クリープ破断強度が高温強度の指標となり、これは応力を負荷してから破断するまで10万時間を要する応力をいう。

以下では、650℃で長時間使用可能な9Cr鋼に向けた合金設計について述べる。

2 9Cr鋼の高温化、長寿命化を阻む壁

Cr濃度が9～12%の高Crフェライト鋼を650℃まで高温化し、長時間使用可能(長寿命化)とするには、基本的な材料課題として次の3大阻害要因を克服しなければならない。

- (a) 母材の長時間クリープ強度劣化
- (b) 溶接継手のクリープ強度劣化
- (c) 高温水蒸気中の耐酸化性

(a)に関しては、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焼戻マルテンサイト組織の9～12Cr鋼でしばしば見られるようになり、深刻な問題になっている。クリープ強度劣化は、650℃付近で最も顕著である。最近開発された高強度9～12Cr鋼は、焼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M₂₃C₆炭化物(M:Cr, Fe, W)とMX炭窒化物(M:V, Nb, X:C, N)が分散した析出強度の高い組織に調質されているが、クリープ中に析出物の凝集粗大化、再固溶等が進行すると、析出物による各種境界や旧オーステナイト粒界(以下、粒界)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²⁾。粒界近傍では、焼戻マルテンサイト組織が回復し易い⁴⁾。(b)に関しては、溶接熱影響部の母材側で脆性的に破断する、いわゆるタイプ4破壊による寿命低下が600℃より高温で顕著となり、母材の1/10に低下する場合もある⁵⁾。(c)に関しては、Cr濃度が9～12%では耐酸化性が不十分で、600℃以上になるとマグネタイト(Fe₃O₄)主体の酸化皮膜の成長が顕著となる⁶⁾。また、実機プラントで酸化皮膜のはく離や遊離が観察されるなど皮膜の密着性も問題になっている⁷⁾。

* 昭和49年3月に東北大学院金属材料修士課程修了、52年3月に同博士課程を修了した。その後、日本学術振興会奨励研究員を経て53年に金属材料技術研究所(現物質・材料研究機構)へ入所し、平成23年4月から現職に至る。

3 ボロンによる9Cr鋼母材の長時間クリープ強度向上

図1に、粒界近傍組織を長時間安定化する観点から、粒界に偏析し易いボロンを少量添加した9Cr-3W-3Co-0.2V-0.05Nb-0.08C (質量%) 鋼の650°Cにおけるクリープ破断データを示す^{8,9)}。なお、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劣化が顕著である。ボロン添加鋼でも長時間でクリープ破断強度劣化が見られるが、ボロン濃度が高くなるにつれ、劣化は軽減され長時間クリープ破断強度は向上する。139ppm ボロン鋼では、千時間以下の短時間域でクリープ破断強度が他鋼種より高いが、これはボロンの効果ではなく窒素濃度が若干高いためである。従来鋼と比較すると、T/P92 (9Cr-0.5Mo-1.8W-VNb)¹⁰⁾ の長時間クリープ破断強度は本研究の92ppm ボロン鋼と、T91 (9Cr-1Mo-VNb)¹¹⁾ は48ppm ボロン鋼と同程度である。全伸びや断面減少率といった破断延性は、ボロン添加によって向上したが、ボロン濃度を48から139ppmまで変えても破断延性に差は見られなかった。破断延性は、本研究のボロン添加9Cr鋼 ≧ T91 > T/P92の順であった。

本鋼のクリープ曲線は、負荷直後からクリープ速度が時間とともに減少する遷移域と、最小クリープ速度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なり、定常域は現れない^{8,9)}。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組織安定性に関して有益な情報が得られる。ボロンを添加しても遷移域のクリープ速度は変化しないが、加速クリープの開始が長時間まで遅延する。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。微細組織を観察すると、焼戻熱

処理後はボロン濃度によらず粒界一粒内とも微細なM₂₃C₆が分布していたが、ボロン濃度が低い材料ではクリープ中に粒界およびその近傍でM₂₃C₆の凝集粗大化が顕著であった。また、粒界近傍のM₂₃C₆には最大で数%のボロンの濃縮が認められた。ボロン添加によって加速クリープの開始が長時間まで遅延し長寿命化するの、粒界近傍のM₂₃C₆の凝集粗大化の抑制を通して粒界近傍のマルテンサイト組織の回復が抑制されるため、言い換えると、長時間まで組織が安定なためと考えられる。M₂₃C₆の凝集粗大化抑制、マルテンサイト組織の回復抑制を通して、Fe₂Wラーベス相析出物の凝集粗大化も抑制される。粒界近傍での局所的なクリープ変形が抑制されると、変形が粒界近傍一粒内にわたってより均一となるため、破断延性も向上する。その結果、クリープ破断延性と相関があるクリープ疲労寿命もボロン添加によって向上する¹²⁾。

長寿命化に対するボロンの効果で重要なのは、ボロン添加濃度ではなく固溶ボロン濃度である。高強度9～12Cr鋼では、M₂₃C₆に加えMX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、さらにボロンを添加すると、ボロンは強力な窒化物形成元素なので熱間加工中や高温熱処理中に数μmの粗大なBNが生成し、固溶ボロン濃度は激減する。図2は、種々の9～12Cr鋼について焼きならし温度の1050-1100°CにおけるBN生成領域を示したもので、BNと平衡する固溶ボロン濃度 [%B] と固溶窒素濃度 [%N] (mass%) の関係は

$$\log [\%B] = -2.45 \log [\%N] - 6.81 \dots\dots\dots (1)$$

と表される¹³⁾。窒素濃度が0.05% (500ppm) の場合、ボロンは数ppmしか固溶しない。図3に、140ppmのボロンを添加した9Cr鋼のクリープ寿命と最小クリープ速度に及ぼす窒素

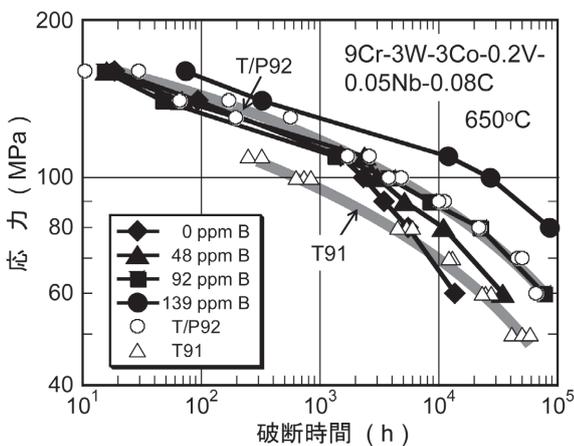


図1 ボロン添加9Cr鋼および従来鋼T/P92、T91の650°Cにおけるクリープ破断データ

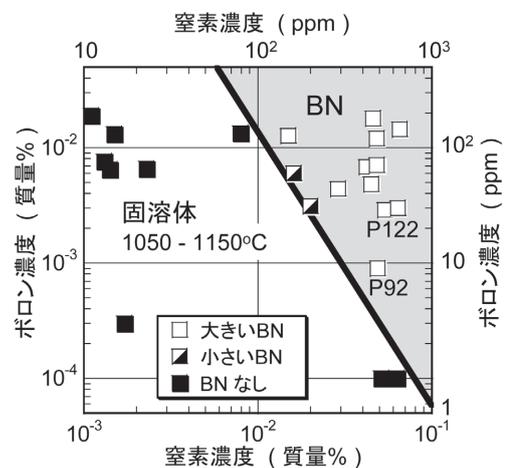


図2 各種9～12Cr鋼の焼きならし温度における固溶体およびBNを生成するボロンおよび窒素濃度

の効果を示す。窒素濃度が80ppmまでは、焼きならし温度でボロンも窒素も固溶し(図2)、寿命増大が顕著であるが、窒素濃度が100ppm以上ではBN生成量が増大し寿命も破断延性も低下する¹⁴⁾。

ボロンによるM₂₃C₆粗大化抑制の効果は、ボロンの粒界偏析を通して現れると考えられる⁹⁾。図4(a)に、316ステンレス鋼について報告されているボロンと粒界との結合エネルギー $B = 62.7 \text{ kcal/mol}$ ¹⁵⁾ を用いて、粒界-粒内にわたって均一に分布する初期ボロン濃度を $C_i = 100 \text{ ppm}$ 、結晶粒径を $d = 50 \mu\text{m}$ 、粒界の幅を $\delta = 0.3 \text{ nm}$ と仮定して粒界に偏析するボロン濃度 C_{GB} を

$$C_{GB} = C_0 \exp(B / RT) \dots\dots\dots (2)$$

から求め、温度の関数として示す。 C_0 は粒内のボロン濃度で、 C_i 、 B 、 d 、 δ の関数として表される⁹⁾。 R は気体定数、 T は温度(K)である。1100℃での C_{GB} は数%であるのに対し、 C_0 は $C_i = 100 \text{ ppm}$ と実質的に同一である。焼戻温度の800℃やクリープ試験温度の650℃では、低温のため粒界偏析はより顕著となる。

固体中でオストワルド成長が進行するには、粗大化するM₂₃C₆の周囲の局所的な歪みを緩和する必要がある。再固溶する小さなM₂₃C₆の周囲では、炭素原子が母相中の侵入型位置に入ると同時に原子空孔が生成する。Mを構成するCr、Fe、Wなどが粗大化するM₂₃C₆に向かって母相中を拡散するのと平行して、原子空孔がM₂₃C₆の周囲へ拡散すれば局所的な歪みを緩和できる。しかし、本鋼のように粒界近傍でボロン濃度が高く、ボロンが原子空孔を占有すると、図4(b)に示すようにM₂₃C₆の周囲の歪みを緩和できず、粒界近傍ではM₂₃C₆の粗大化が抑制されると推察される。前節で述べたボロンによる破断延性向上も、クリープポイド生成初期にボロンが原子空孔を占有する可能性が挙げられるが、今後、微量ボロンの分布に関する実験的検証が必要である。

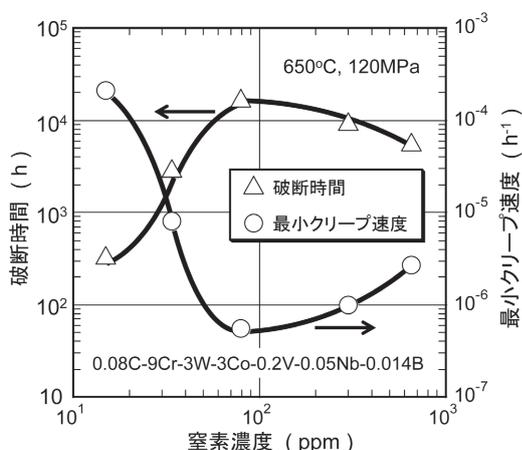


図3 140ppm ボロンを添加した9Cr鋼のクリープ破断時間および最小クリープ速度に及ぼす窒素の効果

4 ボロンによる9Cr鋼溶接継手のクリープ強度劣化の抑制

タイプ4破壊による溶接継手のクリープ強度劣化は9～12Cr鋼全てに生じると長い間思われてきた。しかし、図2に示した固溶ボロン領域の9Cr鋼では、溶接熱影響部の結晶粒径やM₂₃C₆の分布が母材とほぼ同じとなるため、タイプ4破壊が起こらずクリープ強度劣化も見られない¹⁶⁻¹⁸⁾。一例をP92の結果と比較して図5に示す。P92では溶接熱影響部が細粒化し、M₂₃C₆による粒界析出強化も低下するため、タイプ4破壊によって溶接継手のクリープ強度は劣化する。固溶ボロン領域であれば、ボロン濃度が40ppm程度でもタイプ4破壊は抑制されるが、図1に示したようにボロン濃度が低いと長時間で母材のクリープ強度劣化が顕著となる。

従来鋼では、溶接加熱中にAc₁以上になるとフェライトの粒界にオーステナイトが優先核生成し、温度上昇につれオーステナイト粒が成長する核生成-成長の拡散型相変態が進行するが、Ac₃近傍では温度が低いいため細粒組織となる。一方、ボロン添加9Cr鋼では拡散型相変態が抑制され、マルエージ鋼のようにマルテンサイト逆変態が進行するため細粒化せず結晶粒径は母材と同一となる。マルテンサイト変態が進行するのは、加熱中その場観察によって試料表面に起伏が現れることから実験的に確認された¹⁹⁾。拡散型相変態が抑制され

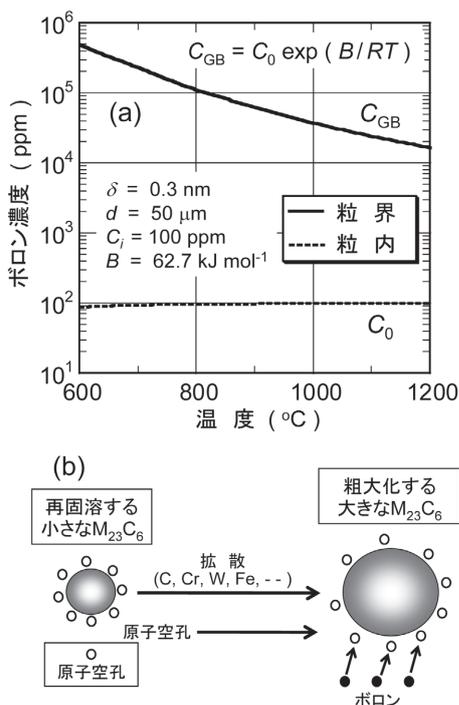


図4 (a) 粒界、粒内のボロン濃度の温度依存性 (b) ボロンによる粒界近傍M₂₃C₆のオストワルド成長抑制機構

るのは、ボロンの粒界偏析によってフェライトの粒界エネルギーが低下し、オーステナイト核生成が抑制されるためと推察される。

以上の結果を基に、母材の長時間クリープ強度が高くしかも溶接継手のクリープ強度劣化を抑えた9Cr鋼として、MARBN鋼 (*Martensitic 9Cr steel strengthened by Boron and MX Nitride*) を合金設計した^{20,21)}。化学成分は9Cr-3W-3Co-0.2V-0.05Nb-0.08C-0.008N-0.013Bである。BN生成を抑え、母材の長時間組織安定性向上の観点からボロン濃度を130ppmとし、微細なMXによる強化の観点から窒素濃度を80ppmとした。クリープデータをP92や図1の139ppmボロン鋼と比較して図6に示す。MARBN鋼は、P92と比較して母材のクリープ破断強度が高い上に、溶接継手のクリープ強度劣化はほとんど見られない。また、MARBN鋼について、3トン溶解インゴットから実規模サイズのパイプ製造とパイプ溶接が可能なのが民間企業と物材機構との共同研究で確認された²⁰⁾。MARBN鋼は現在、A-USCプロジェクトのフェラ

イト鋼候補材の一つに挙げられ、民間企業を中心に各種性能試験が行われている。ヨーロッパでも、物材機構のボロン添加9Cr鋼と同じ合金設計の考えで、タイプ4破壊を抑制する研究が進められている²²⁾。

5 予備酸化処理による9Cr鋼の耐酸化性向上

9Cr鋼の水蒸気中耐酸化性に及ぼす合金元素の効果を調べたところ、Pdを3%程度添加すると厚さ0.1μm以下の非常に薄いCr₂O₃の保護皮膜が生成し耐酸化性が著しく向上すること、従って、Crが9%でも条件によってはCr₂O₃の生成が可能であることが見出された²³⁾。Pdを添加しなくても、9Cr鋼をAr中で予備酸化すると厚さ0.1μm以下の非常に薄いCr₂O₃が生成し、その後水蒸気中で保護皮膜として作用するため、耐酸化性が著しく向上することが前述のMARBN鋼と類似の9Cr鋼で示された^{24,25)}。結果の一例を図7に示す。予備

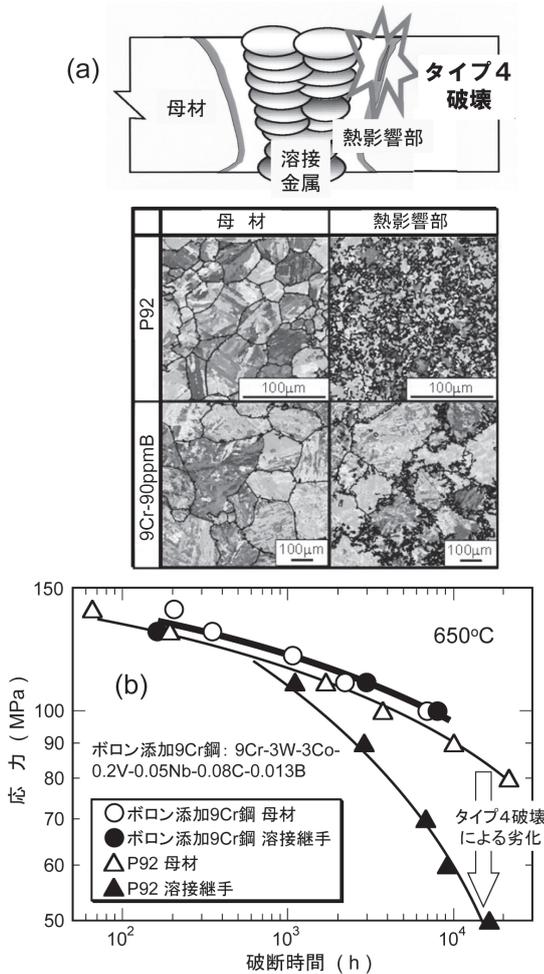


図5 (a) ボロン添加9Cr鋼およびP92溶接継手の母材および熱影響部の組織 (b) 650°Cにおけるクリープ破断データ

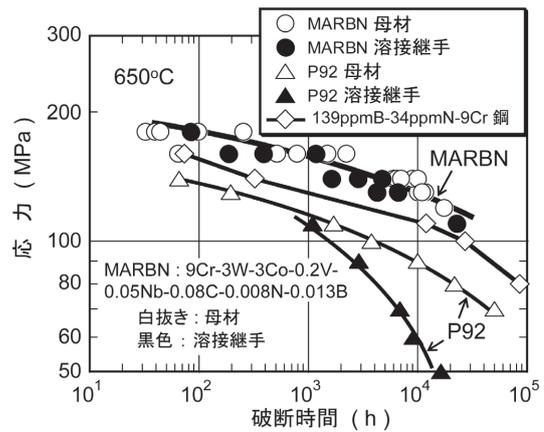


図6 MARBN鋼、139ppmボロン鋼、34ppm窒素鋼、P92の650°Cにおけるクリープ破断データ

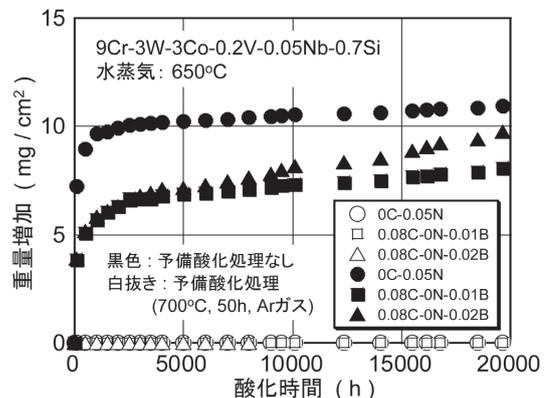


図7 9Cr鋼の650°Cにおける水蒸気中酸化に及ぼす予備酸化処理の影響

酸化中に生成するCr₂O₃皮膜は非常に薄いため、耐はく離性にも優れている。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するか、あるいは、Ni-Cr合金皮膜をコーティングしてもCr₂O₃の保護皮膜が生成する^{26,27)}。

6 おわりに

9Cr鋼について、650℃での長時間使用に向けた母材の長時間クリープ強度向上、溶接継手のクリープ強度劣化抑制、水蒸気中の耐酸化性向上を基にした長寿命化の合金設計指針を述べた。A-USC用耐熱鋼、耐熱合金の研究開発は日米欧のみならず、中国、インド、韓国でも開始され、耐熱鋼の高温化、長寿命化、さらには長時間信頼性確保の分野で国際貢献が期待されている。

謝 辞

本研究に関与された多くの方々に感謝します。

参考文献

- 1) 阿部富士雄：環境管理, 44 (2008) 11, 986.
- 2) 阿部富士雄：ふえらむ, 11 (2006) 4, 197.
- 3) 佐藤幹夫, 屋口正次, 田中良典, 岩崎淳, 福田雅文, 斎藤英治, 中川博勝, 椎橋啓, 和泉栄：火力原子力発電, 57 (2006) 10, 821.
- 4) 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄：鉄と鋼, 85 (1999) 11, 841.
- 5) J.A.Francis, W.Mazur and H.K.D.H.Bhadeshia：Mater. Sci. Technol., 22 (2006) 12, 1387.
- 6) 中川精和：溶接学会誌, 70 (2011) 8, 762.
- 7) N.Nishimura, N.Komai, Y.Hirayama and F.Masuyama：Materials at High Temperatures, 22 (2005) 1, 3.
- 8) T.Horiuchi, M.Igarashi and F.Abe：ISIJ Int., 42 (2002) Supplement, S67.
- 9) F.Abe：Intern. J. Mater. Research, 99 (2008) 4, 387.
- 10) NIMS Creep Data Sheet, No.48A, National Institute for Materials Science, Tokyo, Tsukuba, (2012)
- 11) NIMS Creep Data Sheet, Atlas of Creep Deformation Property, No.D-1, National Institute for Materials Science, Tokyo, Tsukuba, (2008)
- 12) M.Kimura, K.Kobayashi and K.Yamaguchi：Mater. Sci. Research Intern., 9 (2003) 1, 50.
- 13) 櫻谷和之, 岡田浩一, 阿部富士雄：鉄と鋼, 90 (2004) 10, 819.
- 14) H.Semba and F.Abe：Energy Materials, 1 (2006) 4, 238.
- 15) L.Karlsson and H.Norden：Acta Metallur., 36 (1988) 1, 13.
- 16) 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.
- 17) S.K.Albert, M.Kondo, M.Tabuchi, F.Yin, K.Sawada and F.Abe：Metal. Mater. Trans. A, 36A (2005) 2, 333.
- 18) M.Kondo, M.Tabuchi, S.Tsukamoto, F.Yin and F.Abe：Sci. Technol. Welding Joining, 11 (2006) 2, 216.
- 19) T.Shirane, S.Tsukamoto, K.Tsuzaki, Y.Adachi, T.Hanamura, M.Shimizu and F.Abe：Sci. Technol. Welding Joining, 14 (2009) 8, 698.
- 20) F.Abe, M.Tabuchi, H.Semba, M.Igarashi, M.Yoshizawa, N.Komai and A.Fujita：Proc. 5th Intern. Conf. on Advances in Mater. Technol. for Fossil Power Plants, October 3-5, 2007, Florida, USA (2007), CD-ROM.
- 21) F.Abe：Sci. Technol. Adv. Mater., 9 (2008) 013002.
- 22) P.Mayr, F.M. Martin, M.Albu and H.Cerjak：Proc. 2nd ECCC Creep Conference, April 21-23, 2009, Zurich, Switzerland, (2009) 1029.
- 23) T.Itagaki, H.Kutsumi, H.Haruyama, M.Igarashi and F.Abe：Corrosion, 61 (2005) 4, 307.
- 24) H.Kutsumi, T.Itagaki and F.Abe：Proc. 7th Liege Conference on Mater. for Advanced Power Engineering, September 2002, Liege, Belgium, (2002) 1629.
- 25) H.Okubo, S.Muneki, T.Hara, H.Kutsumi and F.Abe：Proc. 34th MPA-Seminar on Materials and Components Behaviour in Energy & Plant Technology, October 9 and 10, 2008, Stuttgart, Germany, (2008), CD-ROM.
- 26) H.Haruyama, H.Kutsumi, S.Kuroda and F.Abe：Proc. 4th Intern. Conf. on Advances in Mater. Technol. for Fossil Power Plants, October 25-28, 2004, North Carolina, USA, (2004) 412.
- 27) T.Sundararajan, S.Kuroda, T.Itagaki and F.Abe：ISIJ Int., 43 (2003) 1, 95.

(2012年4月26日受付)