

特集記事・3

我が国のエネルギーを支える鉄鋼技術
【作る】先進石炭火力発電ボイラ・タービン用
フェライト系耐熱鋼

Ferritic Heat Resistant Steels for Boiler and Turbine of Advanced Coal-fired Power Plants

阿部富士雄
Fujio Abe(独) 物質・材料研究機構
材料信頼性評価ユニット
特命研究員

1 はじめに

2011年3月11日の東日本大震災以降、国内原子力発電所の相次ぐ運転停止に伴って、電力供給に対する火力発電の重要性が増しているが、低炭素社会に向けてCO₂排出削減も強く求められている¹⁾。火力発電では燃料の燃焼によるCO₂発生量が多い。発電効率は、石炭を燃料とする火力発電では蒸気の、天然ガスを燃料とする火力発電では燃焼ガスの温度、圧力が高いほど高くなる。発電効率が向上すると、燃料の使用量が減るのでCO₂排出量を削減できる。現状の各種発電プラント・機器の使用温度、使用時間域、および、各種材料の使用可能温度域を図1に示す。使用温度に応じて、超々臨界圧(USC: Ultra Supercritical) 石炭火力発電では耐熱鋼が、天然ガス火力発電では主としてNi基合金が使用されているが、発電効率向上、CO₂排出削減に向けて高温強度に優れた材料の開発が進められている。現状のUSCの最高蒸気温度は610～620℃であるが、これは現状の耐熱鋼の使用限界温度

である。高温で長時間使用される鉄鋼材料を一般に耐熱鋼と呼ぶ。

石炭を燃料とする火力発電には、蒸気タービンを回して発電するUSCのほかに、石炭をガス化してガスタービンを回して発電した上に、ガスの余熱で蒸気を加熱し蒸気タービンを回して発電する石炭ガス化複合発電(IGCC: Integrated Coal Gasification Combined Cycle)がある。IGCCは、複合発電方式なので発電効率が高く、現在は1500℃級プラントの実証化段階にある。図2はUSCとIGCCの送電端熱効率を比較したもので、蒸気温度を700℃に高めた先進超々臨界圧(A-USC: Advanced USC) 発電と1500℃級湿式ガス精製IGCCの効率は同等で、現状の600℃級USCに比べて効率が4～6%程度向上する²⁾。石炭はコストが安い利点を有するが、今後はCO₂排出削減が重視されるため、高効率なA-USCやIGCCプラントの実現が強く望まれている。蒸気温度が600℃程度のプラントを通常USC、700℃以上をA-USCと呼んでいる。ヨーロッパではA-USC用材料プロジェクトが1998年から、米国では2002年から進められてきた。我が国では、経済産業省が策定した「Cool Earthーエネルギー革新

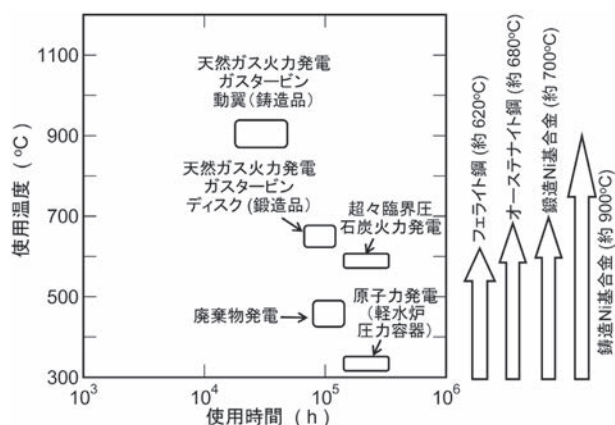


図1 現状の各種発電プラント・機器の使用温度、使用時間域、および、各種材料の使用可能温度域

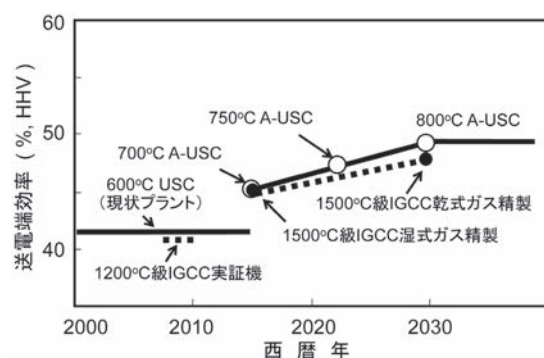


図2 石炭を燃料とするUSC、A-USCおよび石炭ガス化複合発電の熱効率

技術計画」(2008年3月)³⁾でA-USCは日本がリードする「21」の技術の一つに取り上げられ、経産省補助事業「先進超々臨界圧火力発電実用化要素技術開発」プロジェクト(以下では、A-USC要素技術開発プロジェクトと呼ぶ)が2008年から9年計画で進められている⁴⁾。最近、中国、インド、韓国でもA-USCプロジェクトが開始され、A-USCは石炭火力発電の分野で世界的なテーマになっている。

以下では、A-USC用フェライト系耐熱鋼に関連した研究開発の最近の進展を中心に述べる。

2 A-USCプラントの特徴と材料課題

A-USCはボイラ系とタービン系から成り、蒸気温度は700℃と高いが基本システムは従来の石炭火力と同じである。従って、A-USCプラント新設に加えて、蒸気温度の低い既設プラントの設備の大部分を再利用し、高温部材料を新たな材料に替えることでもA-USC建設が可能で、再利用は経済性に優れる。

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。従来プラントでは、ボイラチューブには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。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を抑えるため、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やNi基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。

蒸気温度が700℃のA-USCでは、図1に示したように700℃で長時間使用に耐えられる耐熱鋼はないので、高強度Ni基合金が必要となるが、Ni基合金は非常に高価である。A-USCは高効率とともに経済性も要求されるため、高温強度は優れるが高価なNi基合金は700℃程度の高温部のみに使用し、安価なフェライト系耐熱鋼を650℃以下の低温部に使用する考えになっている⁴⁾。フェライト系耐熱鋼をどこまで高温化できるかで、Ni基合金の使用量やA-USC材料費が決まる。また、従来プラントとは異なり、A-USCでは高温部のNi基合金と低温部のフェライト系耐熱鋼の間に異材溶接継手部が入る。溶接継手部は損傷が発生し易いので、従来プラントでは要注意部位となっている。

高温化と並んで重要なのが長寿命化あるいは長時間信頼性

向上である。発電プラントは、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。10万時間クリープ破断強度は、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。従来プラントでは、一部の高強度フェライト系耐熱鋼において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ことが指摘されて以来、長時間信頼性の確保は重要な課題になっている。Ni基合金に関しても、これまで高温で数十年の長期にわたって使用した経験はない。A-USCにおいては、高温化とともに長時間安全に使用できる材料技術の確立が強く望まれている。

3 A-USC候補材

表1に、A-USC要素技術開発プロジェクトにおける大型厚肉部の候補材を示す⁴⁾。米国のプロジェクトでは新材料の開発は行わず日欧の材料を使い、ヨーロッパではNi基合金の改良が行われた程度であるのに対し、我が国ではプロジェクト開始前既に民間企業中心に特徴ある多くの新材料が開発されている。Ni基合金の目標強度は、700℃で10万時間クリープ破断強度が100MPa以上である。当プロジェクトでこれまで700℃を含む複数温度で3万時間程度のクリープ破断データが得られているが、クリープ強度の急速な劣化は見られていない。Ni基合金の大型材製造技術も着々と向上している。

タービンロータ用耐熱鋼の候補材は、元々650℃級USC(タービン入り口温度630℃)用として開発されたが、650℃級プラントが実現していないため、A-USCのタービンロー

表1 我が国のA-USCプロジェクトにおける大型厚肉部材の候補材

(a) ボイラ系主蒸気管、管寄せ

温度域	材料分類	材料名	化学成分 (mass %)
700℃級	Ni基合金	USC141 (*)	Ni-20Cr-10Mo-1Al-2Ti
		Alloy263	Ni-20Cr-20Co-6Mo-2Ti-Al
		Alloy740	Ni-25Cr-20Co-2Nb-2Ti
		Alloy617	Ni-22Cr-12Co-9Mo-1.2Al-Ti
		HR35 (*)	50Ni-30Cr-4W-Ti
		HR6W (*)	45Ni-23Cr-7W
< 650℃	フェライト鋼	高B-9Cr鋼 (*)	9Cr-2.8W-3Co-VNbBN
		低C-9Cr鋼 (*)	9Cr-2.4W-1.8Co-VNb
		SAVE12AD (*)	9Cr-2.9W-CoVNbTaNdN

(*) 日本で開発された材料

(b) タービンローター

温度域	材料分類	材料名	化学成分 (mass %)
700℃級	Ni基合金	LTES700 (*)	Ni-18Mo-12Cr-1.1Ti-0.9Al
		FENIX700 (*)	Fe-42Ni-16Cr-2.0Nb-1.7Ti-1.2Al
		TOS1X (*)	Ni-9Mo-23Cr-13Co-Al-Ti
< 630℃	フェライト鋼	MTR10A (*)	10Cr-0.7Mo-1.8W-3Co-VNbB
		HR1200 (*)	11Cr-2.6W-3Co-NiVNbB
		TOS110 (*)	10Cr-0.7Mo-1.8W-3Co-VNbB

(*) 日本で開発された材料

タ低温部の候補材となっている⁵⁾。A-USCでは、Ni基合金とフェライト系耐熱鋼との溶接ロータ構造となっている。ボイラ系主蒸気管、管寄せ用耐熱鋼の候補材も、既存の高強度フェライト系耐熱鋼 (Gr.91: 9Cr-1Mo-VNb鋼, Gr.92: 9Cr-0.5Mo-1.8W-VNb鋼, Gr.122: 11Cr-0.4Mo-2W-CuVNb鋼) を超える650℃級USC用として開発されたが、A-USCボイラ低温部の候補材となっている。目標強度は、650℃で10万時間クリープ破断強度が80MPa以上である。3鋼種とも、650℃での長時間クリープ強度向上を重視した合金設計を基に開発された。低C-9Cr鋼 (9Cr-2.4W-1.8Co-VNb鋼) は、長時間クリープ強度劣化要因のAlとNiを各々10ppm、100ppmのレベルまで低減し、さらにC (炭素) を従来鋼の1/2以下に低減した²⁾。SAVE12AD (9Cr-2.9W-Co-VNbTa-Nd-N鋼) は、Gr.122鋼の発展形であるSAVE12 (12Cr-3W-3Co-VNbTa-Nd-N鋼) をさらに改良したもので、Crを12%から9%に低減し、B (ボロン) の増量とNの低減が図られた。粒界清浄化元素のNdが添加されているのもこの材料の特徴である⁶⁾。高B-9Cr鋼 (9Cr-2.8W-3Co-VNbBN鋼) は、高Bと低Nの組み合わせで母材の長時間クリープ強度向上と溶接継手熱影響部 (HAZ) での強度劣化の抑制が図られた^{2,7)}。低C-9Cr鋼、SAVE12AD、高B-9Cr鋼の3鋼種に共通する特徴として、Crが9%で、Moをほとんど含有せず、Wが2~3%と高いため δ フェライトの生成を抑制するためCoが2~3%程度添加されている点が挙げられる。SAVE12ADと高B-9Cr鋼は、従来鋼に比べ高B、低Nとなっている。現在、当プロジェクトに参加している材料メーカー、プラントメーカーが中心になって、候補材の長時間クリープ強度、クリープ疲労特性、耐酸化性、溶接性、加工性等の各種特性評価を進めており、その結果に欧米、中国、韓国が注目している。

4 フェライト系耐熱鋼の長時間クリープ強度向上に向けた最近の進展

9~12%Crの高Crフェライト系耐熱鋼の長時間におけるクリープ強度劣化機構の解明は、現有発電プラントの長時間安全運転のみならず、長時間クリープ強度に優れた耐熱鋼開発につながるの、ここ10年間以上にわたって日欧の研究者を中心に注意深くかつ積極的に取り組まれてきた。その一部は文献8) に述べられているが、劣化の抑制を中心に最近の進展を以下に述べる。

長時間におけるクリープ強度劣化機構を列挙すると、

- (a) 粒界近傍組織の優先回復
 - (b) 静的回復
 - (c) クリープ中の新たな析出等に伴う組織の不均一化
 - (d) 不純物による組織回復の促進
 - (e) 高密度転位の回復による組織回復の促進
- などが提案されている。
- (a) については、長時間でクリープ強度が劣化したGr.91鋼の旧オーステナイト粒界に沿って優先回復を観察した結果⁹⁾ が報告されて以来、多くの研究者の注意を引いた。優先回復の抑制に関しては、100ppm程度のボロン添加が有効であるが、固溶ボロンが抑制に働くので、窒素濃度に注意を要する¹⁰⁾。9~12Cr鋼では、ボロン濃度が100ppmの場合、焼きならし温度 (1050~1100℃) において窒素は100ppm程度しか固溶できない¹¹⁾。これ以上窒素を添加すると窒化硼素 (Boron nitride, BN) が生成し、固溶ボロン濃度は減少しクリープ強度はむしろ低下する¹²⁾。この考えを基に、表1の高B-9Cr鋼とSAVE12ADは、ボロンが100~140ppmで窒素は100ppmあるいはそれ以下となっている。ボロンの効果としては、旧オーステナイト粒界およびその近傍で $M_{23}C_6$ 炭化物のクリープ中の凝集粗大化が抑制されるため、長時間まで微細なラスマルテンサイト組織が維持され、長時間クリープ強度が向上すると考えられている¹⁰⁾。これに対し、Gr.91、Gr.92、Gr.122鋼には0.05%程度の窒素が添加され、V、Nb主体のMX炭窒化物による析出強化が施されているが、これに高濃度のボロンを添加する場合は注意を要する。
- (b) については、高Crフェライト系耐熱鋼の焼戻マルテンサイトラス組織のクリープ中の回復は、クリープ変形によってひずみに比例して進行するひずみ誘起回復と、時効によって時間とともに進行する静的回復によるが、低応力長時間試験で静的回復が顕著であるとクリープ強度劣化をもたらすというメカニズムが示された^{13,14)}。これを模式的に示したのが図3 (a) である。長時間域 (Region L) での破断時間の過大評価の程度 t_H/t_L は破断時間の活性化エネルギーの差 ($Q_H - Q_L$) に比例する。 t_H と t_L および Q_H と Q_L はそれぞれ短時間域 (Region H) と長時間域での破断時間および活性化エネルギーである。 $(Q_H - Q_L)$ をCr濃度の関数として示したのが図3 (b) で、 Q_H と Q_L の差はCr濃度が8%程度から現れ、12%程度までCr濃度の増加とともに増大する。この結果は、Cr濃度が低いほど長時間クリープ強度劣化は少なく、12Cr鋼より9Cr鋼の方が長時間安定性に優れることを示している。組織観察により、静的回復はラス境界上の $M_{23}C_6$ 炭化物が凝集粗大化し始めると $M_{23}C_6$ による境界のピンニング力が低下するため進行すること、12Cr鋼より9Cr鋼の方が $M_{23}C_6$ 炭化物の凝集粗大化が遅いこと等が示された。長時間クリープ強度を重視している表1の高B-9Cr鋼、低C-9Cr鋼、SAVE12ADの3鋼種とも9Cr鋼なのは合理的である。
- Cr濃度が低いほど長時間クリープ強度に優れることは、Cr濃度を8.5%から11.5%まで系統的に変えた (8.5-11.5) Cr-

3.5W-3Co-VNbB鋼の長時間試験でも示されている¹⁵⁾。その結果を図4に示す。低応力条件ではCr濃度が最も低い8.5%で破断時間が最長となる。供試鋼はタービンロータを想定して低温で二段焼戻 (570℃ -20h, 680℃ -20h) が施されているため、焼戻中にNbX、Cr₂Xといった炭窒化物が析出しその析出量は高Cr鋼ほど多く、これがクリープ中に消失するため高Cr鋼では長時間でクリープ強度劣化が顕著であると報告されている。8.5Cr鋼では微細なM₂₃C₆、VXがラス境界上に長時間まで安定に存在するので長時間までクリープ強度劣化が抑制される。9Cr鋼の微細組織は8.5Cr鋼に近い。ボイラ用鋼では750~800℃の高温で焼戻処理が施されるため、焼戻中にCr₂Xは通常析出しない。タービンプレード用12Cr-1Mo-

1W-0.3V鋼のクリープ寿命のヒート間差の検討においても、9ヒート間の寿命差は初期強度 (熱処理後の転位密度)、有効窒素濃度 (=N-sol Al-Ti (at%))、Cr濃度に依存すること、9ヒート間でCr濃度は11.0%から12.9%まで異なるが初期強度および有効窒素濃度が同一ならCr濃度が低いほどクリープ寿命は長くなる¹⁶⁾。

(c) については、長時間経過後に析出するZ相と呼ばれるCr、Nb、Vの粗大な複合窒化物が長時間クリープ強度劣化に及ぼす影響に関心が高いが、図5に示すようにCr濃度が低いほどZ相の析出は長時間側にシフトする¹⁷⁾。Z相の析出に伴って析出強化相であるV、Nbの微細なMX炭窒化物が再固溶して消失するので、Z相の析出は長時間クリープ強度劣化の一因に挙げられている。図5の結果は、Cr濃度が低いほどクリープ強度が劣化し難いことを示唆する。DanielsonとHaldは、Themo-calを用いてZ相析出の駆動力に及ぼす合金元素の効果を評価し、CrやNの濃度が高くなるにつれ駆動力は大きくなるが、CやV (>0.08%) は逆に濃度が高くなるにつれ駆動力は小さくなると報告している¹⁸⁾。表1の高B-9Cr鋼、低C-9Cr鋼、SAVE12ADの3鋼種とも9Cr鋼なのでZ相析出の駆動力は小さく、また、高B-9Cr鋼とSAVE12ADは窒素濃度が低いので駆動力はさらに小さく、Z相が生成し難い成分になっている。

(d) については、Alはクリープ中にAlNを形成するとNの強化作用 (固溶強化および微細窒化物による析出強化) を低減させるので長時間クリープ強度を劣化させることが知られている¹⁶⁾。このため、最近のフェライト系耐熱鋼製造においては、出来るだけAlを低減するよう注意が払われている。Alと同様に注意を要する元素がNiである。図6にGr.91鋼のクリープ破断データに及ぼす微量Niの影響の結果を示す¹⁹⁾。600℃では3万時間以上の長時間域でNiの効果が現れ、

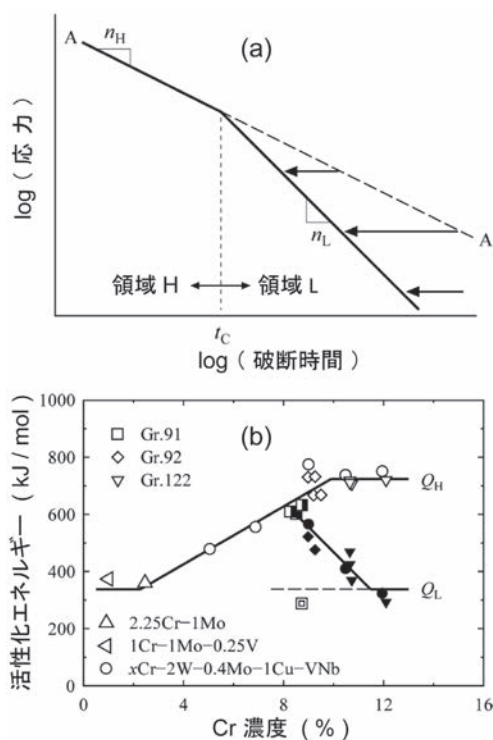


図3 (a) 長時間の領域Lにおける早期破断とそれに伴う応力指数nの変化の模式図、(b) 破断時間の活性化エネルギーのCr濃度依存性

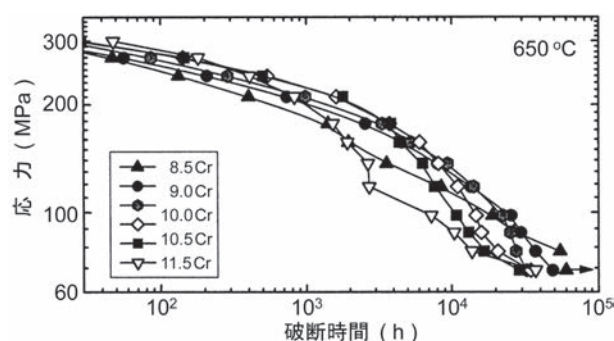


図4 8.5~11.5Cr鋼の650℃におけるクリープ破断データ

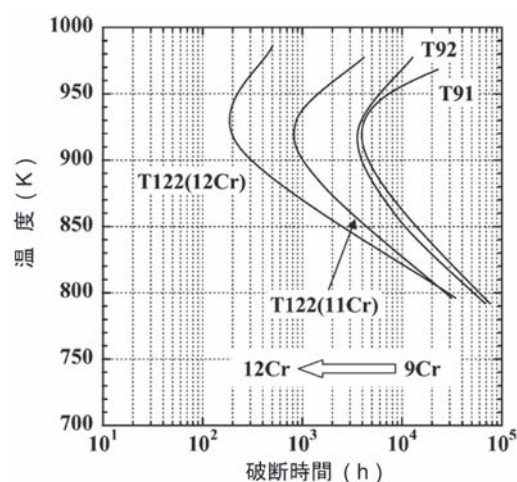


図5 9~12Cr鋼におけるZ相の時間-温度-析出線図

0.2%Ni以上で劣化が顕著である。Niはフェライト系耐熱鋼に対して、A1変態温度を下げる、クリープ中の炭素化合物の凝集粗大化を加速する、延性を向上させるなど種々の影響を及ぼす。NiはまたZ相析出を促進する²⁰⁾。表1の低C-9Cr鋼は、Al、Niの低減化を重視した合金設計がベースになっている。

(e) については、ボイラ用鋼では焼戻温度を出来るだけ高くして、熱処理後に残留する転位密度を下けている。タービン用鋼では、室温、中温での引張強度も重視されるので、ボイラ用鋼に比べて炭素濃度が高く、焼戻温度を低くして転位密度を高くしている。従って、タービン用鋼ではボイラ用鋼に比べてクリープ中の転位回復の駆動力が大きいので、長時間組織安定性に十分留意する必要がある。

5 溶接継手のクリープ強度劣化の抑制に向けた最近の進展

従来鋼のGr.91、Gr.92、Gr.122鋼は母材のクリープ強度は高いが、溶接継手では熱影響部（HAZ：heat-affected-zone）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²¹⁾。Type IV破壊の機構としては、クリープ強度の低い熱影響部がクリープ強度の高い母材部や溶接金属部から機械的拘束を受けるため、熱影響部では応力多軸度が大きくなりクリープボイド損傷が発達しやすいと考えられている²²⁾。ボロン添加により9Cr鋼のType IV破壊を抑制できることが示されて以来²³⁾、従来鋼溶接継手の熱影響部のクリープ強度が母材部と比較して低い原因、ボロン添加によるType IV破壊の抑制機構の解明に関して最近進展が見られている。

熱影響部のクリープ強度が低下する原因については、溶接熱サイクルの影響で熱影響部が細粒化しクリープ強度の低い

粒界部の体積率が増すためと長い間考えられてきた。Gr.92鋼の熱影響部組織を図7に示すが、母材部と比較して粒界への $M_{23}C_6$ 析出量は非常に少なく、粒界析出強化が非常に低下していることを示唆している²⁴⁾。Gr.92鋼の溶接前の熱処理は焼きならし焼戻であるが、焼きならし後に残留するわずかな量のオーステナイトをサブゼロ処理によってマルテンサイトに変態させ、焼戻を省略すると、熱影響部は細粒であるが粒界に十分な $M_{23}C_6$ が析出した組織となり、クリープ強度は低下しない^{24,25)}。従って、熱影響部のクリープ強度が低下するのは、粒界への $M_{23}C_6$ 析出量が少ないため粒界析出強化が低下することが主因であること、細粒化は主因ではないこと、従来鋼でも熱処理を工夫すればType IV破壊を抑制できることが最近示された^{24,25)}。低窒素濃度（<100ppm）でボロンを40～180ppm添加した9Cr鋼では、通常の焼きならし焼戻の熱処理でも、溶接熱サイクル中の α/γ 相変態挙動が変化し、熱影響部も粗粒となり粒界には十分な $M_{23}C_6$ が析出し母材部とほぼ同じ組織となるため、Type IV破壊を抑制できることが示されている^{10,25)}。

高B－低Nの高B-9Cr鋼（表1）と同等組成のMARBN鋼（Martensitic 9Cr steel strengthened by Boron and MX Nitrides；120-150ppm B、60-90ppm N）は、650℃において母材の長時間クリープ強度がGr.92に比べて高い上に、溶接継手の強度劣化が非常に小さい²⁶⁾。MARBN鋼とNi基のボイラ候補合金Alloy 617、Alloy 263との異材溶接継手においても、650℃におけるクリープ破断データを図8に示すが、Gr.92鋼に比べて溶接継手の強度劣化が非常に小さい²⁷⁾。図でMARBN10とMARBN12とでは窒素濃度が異なり、それぞれ30および72ppmである。溶接継手においても、母材と同様に固溶ボロンが特性向上に関わるので、BNの生成を抑えるために窒素濃度を100ppm程度あるいはそれ以下に制御することが必要である。表1のSAVE12ADも窒素濃度を低くし

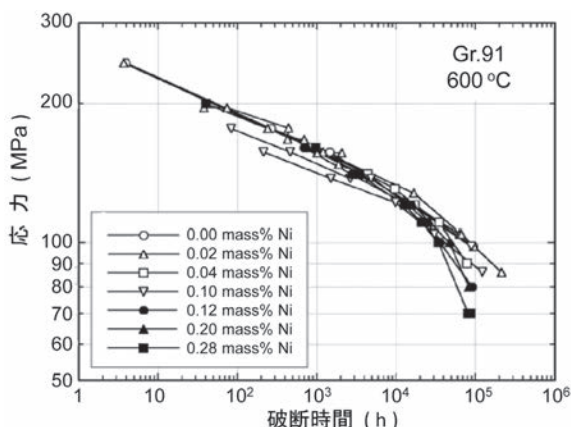


図6 Gr.91鋼の600℃におけるクリープ断強度に及ぼすNiの影響

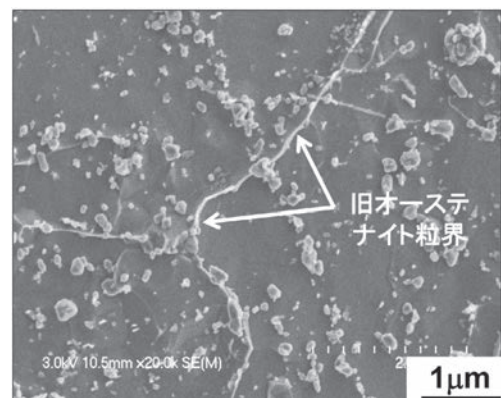


図7 A_{C3} -HAZ再現熱処理（ピーク温度950℃）後のGr.92鋼の微細組織

てボロンが添加されているので、高B-9Cr鋼と同様にType IV破壊抑制が期待されている。

6 耐酸化性向上に向けた最近の進展

フェライト系耐熱鋼はCr濃度が12%以下と低いため、オーステナイトステンレス鋼に比べ酸化スケールの成長速度が大きい²⁸⁾。600℃以上の水蒸気中では、通常、9～12Cr鋼の材料表面に Fe_3O_4 主体の外層とFe-Crのスピネル酸化物主体の内層から成る厚い2層スケールが生じる。また、約4万時間稼働後の600℃級USCプラントにおいて、T91鋼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、従来鋼ではスケール密着性も問題になっている²⁹⁾。

Cr濃度を9%から12%に高くすると耐酸化性は向上するが、第4節で述べたように、クリープ強度は低下する。現状の合金設計はクリープ強度を優先させているため、表1のボイラ用鋼候補材は9%Crとなっている。Cr以外による耐酸化性向上については、Gr.91鋼では10ppm硫黄(S)材に比べて40ppm S材の方がスケールの成長速度は小さいことや³⁰⁾、Gr.92鋼ではSiは0.50%以下に規定されているが、Si濃度が高いほどスケールの成長速度は小さいことが報告されているが³¹⁾、これら微量元素の効果だけでは十分な耐酸化性向上は得られていない。

9Cr鋼にPdを3%程度添加すると、厚さ0.1 μm 以下の非常に薄い Cr_2O_3 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、9Cr鋼でも Cr_2O_3 の生成が可能であることが見出されて以来³²⁾、 Cr_2O_3 生成による耐酸化性向上に関して進展が見られている。700℃のAr中で50h予備酸化すると9Cr鋼表面に非常に薄い Cr_2O_3 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^{33,34)}。予備酸化中に生成する Cr_2O_3 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³⁵⁾、あるいは、Ni-Cr合金皮膜をコーティングしても Cr_2O_3 の保護皮膜が生成する³⁶⁾。

7 海外における研究開発状況

ヨーロッパにおけるUSC用フェライト系耐熱鋼の開発は、COST (Co-operation in the field of Science and Technology) プロジェクトと称する国レベルの共同研究形式で進められてきた。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。620℃級タービンロータ用として開発されたFB2鋼(9.4Cr-1.5Mo-1Co-V-Nb-N-B鋼)およびFB2鋼のNbをTaに置換しさらにB/Nを調整した材料³⁷⁾は、COSTプロジェクト開発鋼の中でも強度レベルが高く、ヨーロッパでは有望視されている。英国では、最近、第5節で述べたMARBN鋼からスタートして、MARBN鋼を超える材料開発を狙ったIMPACT (Innovative Materials, Design and Monitoring of Power Plant to Accommodate Carbon Capture) プロジェクトが2010年から4年計画で進められている³⁸⁾。ボロンの挙動解明と成分最適化によるクリープ強度向上が主たる課題である。ドイツでは、MARBN鋼と同じ合金設計の考えで、ボロン添加による溶接継手のType IV破壊抑制の研究が進められている³⁹⁾。中国では、我が国のA-USCプロジェクトとほぼ同じ内容の700℃級A-USCプロジェクトが2012年にスタートした。CISRI (Central Iron and Steel Research Institute) とBao スチールが共同で開発したG115鋼(9Cr-3W-3Co-1Cu-VNbBN鋼)が650℃以下の低温部の候補材になっている⁴⁰⁾。G115鋼はMARBN鋼の成分にGr.122鋼の1%Cuを加えた合金設計の考えで開発された。A-USC用フェライト系耐熱鋼の研究開発では、最近、従来鋼より高濃度のボロンを添加した9Cr鋼でどこまで特性向上を達成できるかに注目した取り組みが多い。

8 おわりに

A-USC要素技術開発プロジェクトに関連したフェライト系耐熱鋼の最近の進展を中心に述べたが、このプロジェクト以外でもA-USCを対象とした革新的材料の研究開発が我が国で展開されている。Ni基合金では、タービンディスクを対象として、高温強度－相安定性－材料加工性を重視したNi-Co基のTMW合金がGuらによって開発された⁴¹⁾。この合金は $(\text{Ni}, \text{Co})_3(\text{Al}, \text{Ti}) - \gamma'$ による析出強化が施され、従来

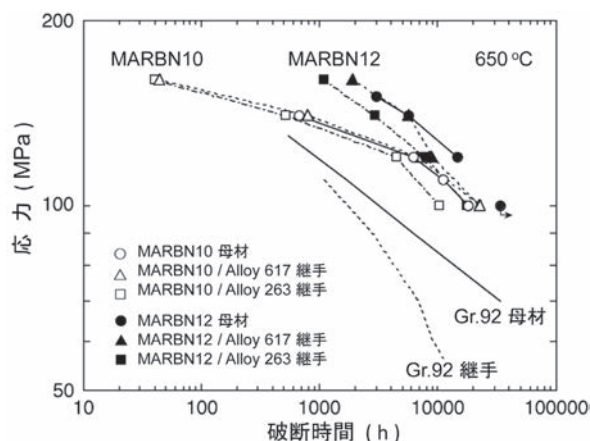


図8 MARBN鋼とNi基合金Alloy 617, Alloy 263との異材溶接継手の650℃におけるクリープ破断データ

合金U720Liに比べて700℃付近の0.2%降伏応力やクリープ強度が優れている。オーステナイト鋼では、金属間化合物による析出強化を重視した炭素、窒素無添加20Cr-30Ni-2Nb鋼が竹山らによって提案されている⁴²⁾。700℃でのクリープ中に、粒界にFe₂Nb Laves相が、粒内にε相と呼ばれるNi₃Nbがウィドマンステッテン状に析出し、さらに0.03%のボロン添加によってFe₂Nb Laves相による粒界被覆率が高められ、炭窒化物強化型のステンレス鋼SUS347HTB (18Cr-12Ni-Nb鋼)を凌ぐクリープ破断強度が得られている。

長時間信頼性向上の面では、NEDOの「鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発プロジェクト」(平成18～23年度)において、これまでにない寿命予測精度“factor of 1.2”を満足する手法として、従来型の硬さモデルに加え、斬新な陽電子消滅モデル、組織自由エネルギーモデル、ラス幅・転位密度モデル、局所ひずみモデル、水素放出モデル、Ni基合金組織変化モデル、クリープ破断データの領域区分法モデル、改良Ω法モデル、最小クリープ速度到達時間モデル等が提案されている⁴³⁾。これらの手法は、現在、A-USC候補材の損傷評価や寿命予測に応用されている。以上とは別に、クリープ破断データの領域分割法⁴⁴⁾も高精度寿命予測法として今後の応用拡大が注目されている。

以上のように、耐熱鋼、耐熱合金の高温化・高強度化および長時間信頼性向上の両面において、我が国はここ10年で欧米を大きく凌ぎ、「石炭火力700℃の壁」を越えつつある。

謝 辞

MARBN鋼は、平成9年度から物材機構で実施した超鉄鋼プロジェクトで新たな合金設計の芽が生まれ、民間企業のご支援を受けて開発された。関与された多くの方々に深く感謝します。

参考文献

- 1) 阿部富士雄：環境管理, 44 (2008) 11, 986.
- 2) 岩崎淳, 椎橋啓, 高野伸一, 佐藤恭, 岡田浩一, 阿部富士雄：火力原子力発電, 58 (2007) 8, 649.
- 3) 小林正孝：環境管理, 44 (2008) 6, 498.
- 4) 福田雅文, 大熊善明, 高橋武雄, 北村雅樹, 齋藤英治, 高野哲, 竹井康裕, 田中良典：火力原子力発電, 62 (2011) 10, 731.
- 5) 藤川立誠, 福田雅文, 齋藤英治, 高橋武雄, 和泉栄：火力原子力発電, 58 (2007) 8, 656.
- 6) 14) K.-H.Czyzon, K.Metzger, E.Roos and K.Maile : Proc. of 34th MPA-Seminar, Stuttgart, Germany, 7-9 October (2008) 48, 1.
- 7) 阿部富士雄：ふえらむ, 17 (2012) 8, 560.
- 8) 阿部富士雄：ふえらむ, 11 (2006) 4, 197.
- 9) 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄：鉄と鋼, 85 (1999) 11, 841.
- 10) F.Abe, M.Tabuchi and S.Tsukamoto : Energy Materials, 4 (2012) 166.
- 11) 櫻谷和之, 岡田浩一, 阿部富士雄：鉄と鋼, 90 (2004) 10, 819.
- 12) H.Semba and F.Abe : Energy Materials, 1 (2006) 4, 238.
- 13) K.Maruyama, H.Ghassemi Armaki, R.P.Chen, K.Yoshimi, M.Yoshizawa and M.Igarashi : Intern. J. Pressure Vessels & Piping, 87 (2010) 276.
- 14) R.P.Chen, H.Ghassemi Armaki, 吉見享祐, 丸山公一, 南雄介, 五十嵐正晃：鉄と鋼, 96 (2010) 9, 564.
- 15) 水戸祐介, 三木一宏, 東司, 田村理, 石黒徹, 村田純教, 森永正彦：耐熱金属材料123委員会研究報告, 54 (2013) 2, 111.
- 16) F.Abe : Intern. J. Pressure Vessels & Piping, 87 (2010) 310.
- 17) K.Sawada, H.Kushima, K.Kimura and M.Tabuchi : ISIJ Int., 47 (2007) 5, 733.
- 18) H.Danielson and J.Hald : Proc. of 4th EPRI Intern. Conf. on Advances in Mater. Technol. for Fossil Power Plants, October 25-28, 2004, Hilton Head, North Carolina, USA, (2004) , 99.
- 19) K.Kimura and Y.Takahashi : Proc. of ASME 2012 Pressure Vessels & Piping Conference (PVP2012) , July 15-19, 2012, Toronto, Canada, (2012) , PVP2012-78323.
- 20) V.Vodarek and A.Strang : Scr. Mater., 38 (1998) 101.
- 21) J.A.Francis, W.Mazur and H.K.D.H.Bhadeshia : Mater. Sci. Technol., 22 (2006) 12, 1387.
- 22) F.Abe and M.Tabuchi : Materials Science and Technology of Welding and Joining, 9 (2004) 1, 22.
- 23) 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.
- 24) Y.Liu, S.Tsukamoto, T.Shirane and F.Abe : Metall. Mater. Trans. A, (2013) DOI : 10.1007/s11661-013-1801-0.
- 25) F.Abe, M.Tabuchi and S.Tsukamoto : Materials at High Temperatures, 28 (2011) 2, 85.
- 26) F.Abe : Proc. of 38th MPA-Seminar, October 1-2, 2012, Stuttgart, Germany, (2012) , CD-ROM.
- 27) M.Tabuchi, H.Hongo and F.Abe : Proc. of ASME 2013 Pressure Vessels & Piping Conference (PVP2013) , July 14-18, 2013, Paris, France, (2013) , PVP2013-97659.
- 28) 中川精和：溶接学会誌, 70 (2001) 8, 762.

- 29) N.Nishimura, N.Komai, Y.Hirayama and F.Masuyama :
Materials at High Temperatures, 22 (2005) 1, 3.
- 30) 九津見啓之, 板垣孟彦, 阿部富士雄 : 鉄と鋼, 88 (2002)
9, 520.
- 31) T.Sato, Y.Fukuda, K.Mitsuhata and K.Sakai : as in 18) ,
177.
- 32) T.Itagaki, H.Kutsumi, H.Haruyama, M.Igarashi and
F.Abe : Corrosion, 61 (2005) 4, 307.
- 33) H.Kutsumi, T.Itagaki and F.Abe : Proc. 7th Liege
Conference on Mater. for Advanced Power Engineering,
September 2002, Liege, Belgium, (2002) , 1629.
- 34) 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.
- 35) H.Haruyama, H.Kutsumi, S.Kuroda and F.Abe : as in
18) , 412.
- 36) T.Sundararajan, S.Kuroda, T.Itagaki and F.Abe : ISIJ
Int., 43 (2003) 1, 95.
- 37) T-U.Kern, K.H.Mayer, B.Donth, G.Zeiler and
A.DiGianfrancesco : Proc. of 9th Liege Conference
on Materials for Advanced Power Engineering 2010,
Forschungszentrum, Jülich, (2010) , 29.
- 38) P.Barnard, P.Moody, R.Maclachlan, D.Allen, S.Roberts,
H.Du and R.Thomson : Proc. of 5th Symposium on Heat
Resistant Steels and Alloys for High Efficiency USC/
A-USC Power Plants 2013, May 26-29, 2013, Seoul,
Korea, (2013) , CD-ROM.
- 39) P.Mayr, F.M.Martin, M.Albu and H.Cerjak : Proc. of
2nd ECCC Creep Conference, April 21-23, 2009, Zurich,
Switzerland, (2009) , 1029.
- 40) Z.Liu, P.Yan, H.Bao, S.Xu and Q.Wang : as in 39) , CD-
ROM.
- 41) Y.Gu, H.Harada, C.Cui, D.Ping, A.Sato and J.Fujioka :
Scr. Mat., 55 (2006) 815.
- 42) I.Tarigan, N.Takata and M.Takeyama : Proc. of 12th
Intern. Conf. on Creep and Fracture of Engineering
Materials and Structures, May 27-31, 2012, Kyoto,
Japan, The Japan Institute of Metals, (2012) B16, CD-
ROM.
- 43) 鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発プロ
ジェクト, 第2回シンポジウム講演予稿集, 2012年1月
12日~13日, 日本科学未来館, (2012) , 55.
- 44) 木村一弘, 九島秀昭, 阿部富士雄 : 材料, 52 (2003) 1, 57.

(2013年8月28日受付)