

名誉会員からのメッセージ

最近の高Cr耐熱鋼の進歩

Recent Advances in High Chromium Heat Resistant Steels

東京大学大学院工学系研究科
名誉教授

藤田利夫



1 はしがき

著者は昭和26年大学を卒業以来、一貫して高Cr耐熱鋼を研究してきた¹⁻³⁾。この高Cr耐熱鋼は最近石炭火力発電プラントが高温高圧化されて、熱効率を向上させるようになり、急に注目をあびるようになった。

欧州では30数年前から566℃、25MPaの火力発電プラントを593℃、25MPa、さらに650℃、35MPa級火力発電プラントにして一層の熱効率向上をはかる研究が開始された。しかし高Cr耐熱鋼の高温強度を高めることが予想以上の困難に遭遇し、現在火力発電プラントの温度、圧力は600-620℃、25-30MPa付近に停滞している。

高Cr耐熱鋼の高温強度を566℃から593～610℃までに高めるには⁴⁾、

- ① Mo 当量を1%から1.5%に高めること、Moの代わりにWを使用すること。
- ② V, Nbの最適量を得ること。
- ③ C, N, Bの最適量を得ること。

などの合金元素添加の最適化で達成することができた。しかし593～600℃から650℃付近に高温強度を高めるには⁵⁾

- ① 通常添加されているNi量を0.2%付近から0.01%付近に低下させること。
- ② Al量を0.01%付近から0.001%付近に低下させること。
- ③ P量を0.010%から0.001～0.002%付近に低下させること。

などが必要になることがなかなか発見できず、筆者が平成2年頃EPRI (米電力研究所) の共同研究が始まったころようやく発見することができた。

それは筆者が昭和62年大学を定年になるまでは新日鐵・製品技術研究所の100kg真空溶解材を用いてNF616鋼の合金元素の最適化研究を行っていたが、その時のNF616鋼中のNi, Al, Pなどは非常に低く、0.02% Ni, 0.001% Al, 0.002% Pであった。ところがEPRIの共同研究が始まったころから、電気炉で20～30t、転炉で120t程度溶解した試料でクリープ

破断試験を行うようになり、100kgの真空溶解材のときのクリープ破断強度より低い値を示した。その原因をつきとめて微量のNi, Al, Pが主原因であることがわかり、低Ni, Al, P材を溶解して650℃の長時間クリープ破断試験を行うと非常に優れていることが分かった。

2 高Cr耐熱鋼のクリープ破断強度に及ぼすNi, Al, Pの影響

2.1 10.5Cr耐熱鋼のクリープ破断強度に及ぼすNiの影響

10.5Cr耐熱鋼にNiを0.02～0.5%添加して650℃の長時間クリープ破断試験を行なった。その結果をFig.1に示す。これらの結果からNiを0.02%程度にしないと650℃の長時間クリープ破断強度は安定しないことが分かった。

とくにNi0.5%付近ではクリープ破断強度は時間とともに低下する。したがってNiはスクラップの管理、炉壁などの汚れなどに十分注意してできるだけ低くする必要がある。

Fig.2は9～12% Cr耐熱鋼の600～650℃、10⁵時間のクリープ破断強度に及ぼすNiの影響を示す。実験値のポイントが

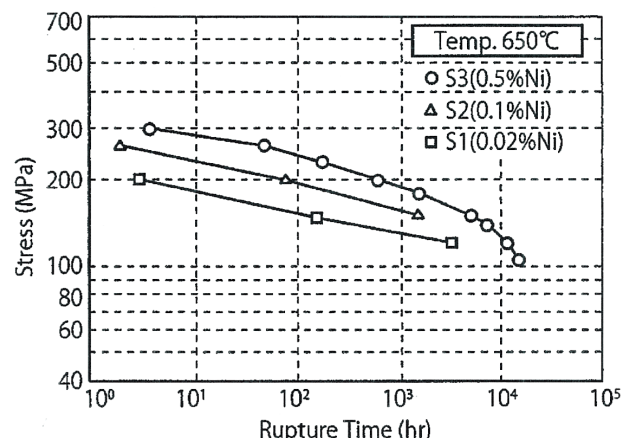


Fig.1 Effect of Ni on creep rupture strength of 10.5% Cr steels⁵⁾.

少なくても正確な図でないが概略の値を知ることができる非常に重要なものと考えられる。

Niを0.20%から0.02%に減少させれば、 10^5 時間クリーブ破断強度を600℃から650℃に高められることが分かる。したがってこれからの高Cr耐熱鋼のNi量は低下の方向に進むと考えられる。

2.2 12% Cr耐熱鋼 (SUS616鋼) のクリーブ破断強度に及ぼすAlの影響⁶⁾

物材研究機構でSUH616の20万時間に及ぶクリーブ破断試験が行われた⁶⁾。その化学成分を調べると微量のAl量が異なるのでAl量で整理するとFig.3のようになる。

短時間強度はAl量によりほとんど変化がないが、長時間強度はAl量が低くなるほど急激に良くなっていることが分かる。物材研で調査したSUH616のAlの低いものは0.005%程度のものであるが、さらに0.001~0.005%程度まで低下させれば長時間クリーブ破断強度がさらに良くなると考えられる。

2.3 10.5% Cr耐熱鋼のクリーブ破断強度に及ぼすPの影響

普通、高Cr耐熱鋼には0.012~0.015%のPを含有しているが、Pは融点が44℃であるため、クリーブ中に粒界に拡散し、粒界強度を著しく低下させると考える。したがって高Cr耐熱鋼の極限温度と考えられる650℃のクリーブ破断強度を高めるにはP低下が有効と考えられる。Pを0.003~0.10%程

度添加した試料を作り、600℃、20.5MPaでクリーブ破断試験を行ないFig.4⁶⁾を得た。

これから普通、高Cr耐熱鋼に含有するP量を0.010%以下にすると長時間クリーブ破断強度が急激に増加することが分

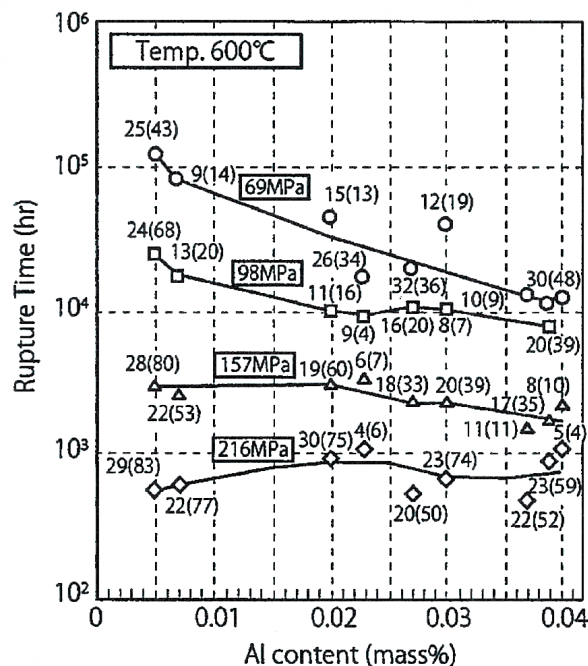


Fig.3 Effect of Al on creep rupture strength of 12 Cr steel (SUH 616)^{5,7)}.

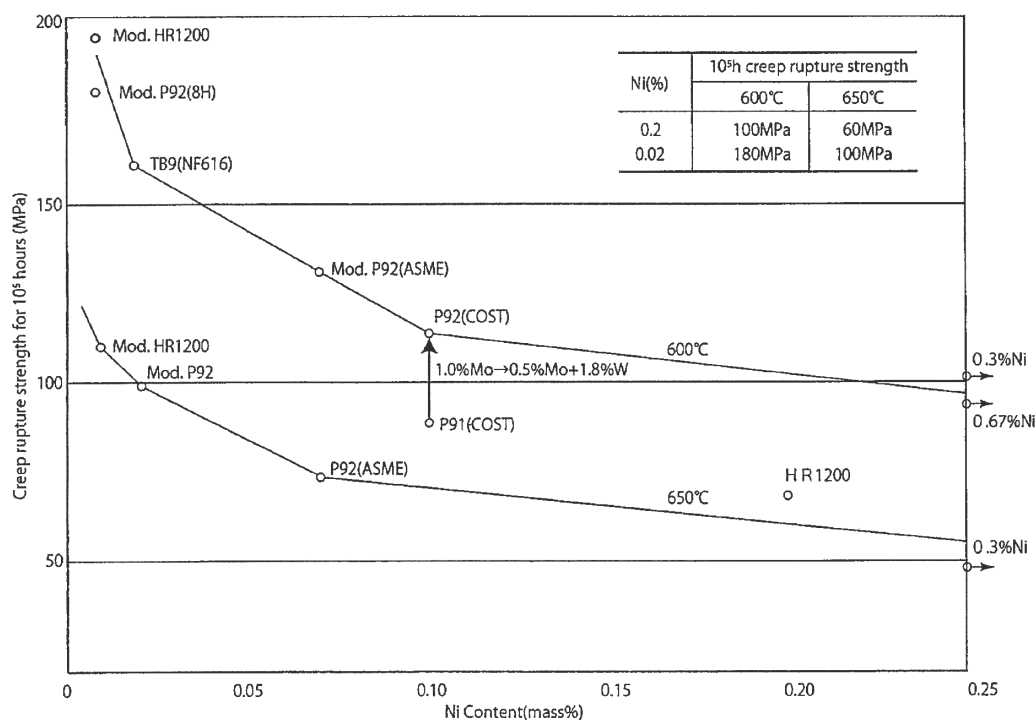


Fig.2 Influence of Ni content on creep rupture strength of 9-12% Cr steel for 10^5 hours⁷⁾.

かる。以上のようにNi, Al, Pなどを出来るだけ低くした9Cr耐熱鋼 (Modified ASME T92) を溶解し、従来のこれらの元

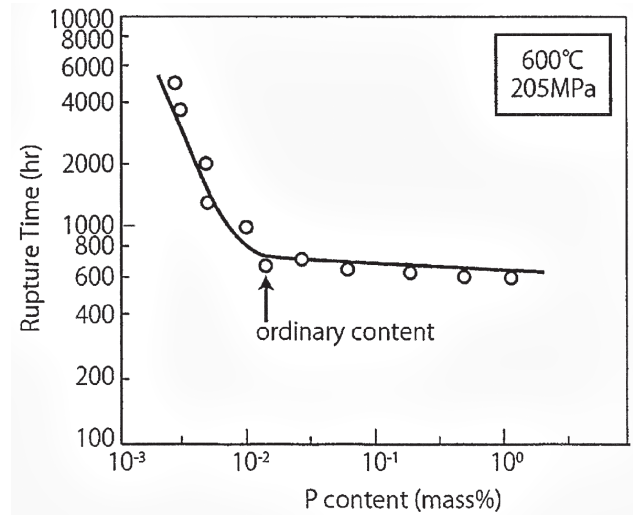


Fig.4 Effect of P on creep rupture strength of 10.5% Cr steel (SUH 616)^{5,7)}.

素の高いASME T91, T92, T122などのクリープ破断強度と比較するとFig.5のようになる。それらの鋼の化学成分を製造条件と共にTable1に示す。

最近9% Cr耐熱鋼では650°Cの耐水蒸気酸化特性が十分でないといわれている。したがって650°C、10⁵時間の高いクリープ破断強度を有し、耐水蒸気酸化特性の優れた2つの高Cr耐熱鋼の合金設計を行った。その化学成分、熱処理はTable2のごとくである。

3 欧州のCOST主催の共同研究

3.1 ボイラー鋼

欧州のCOST主催の共同研究で得られたE911鋼とASME P91,P92,X20などの化学成分、熱処理および600°C、10⁵時間のクリープ破断強度をTable3に示す。

X20鋼は1940年頃ドイツで開発され、欧州でボイラー鋼として広く使用されたが、現在ASME P91,P92鋼が開発され、まったく使用されなくなった。この鋼の強度が低いのはNiが

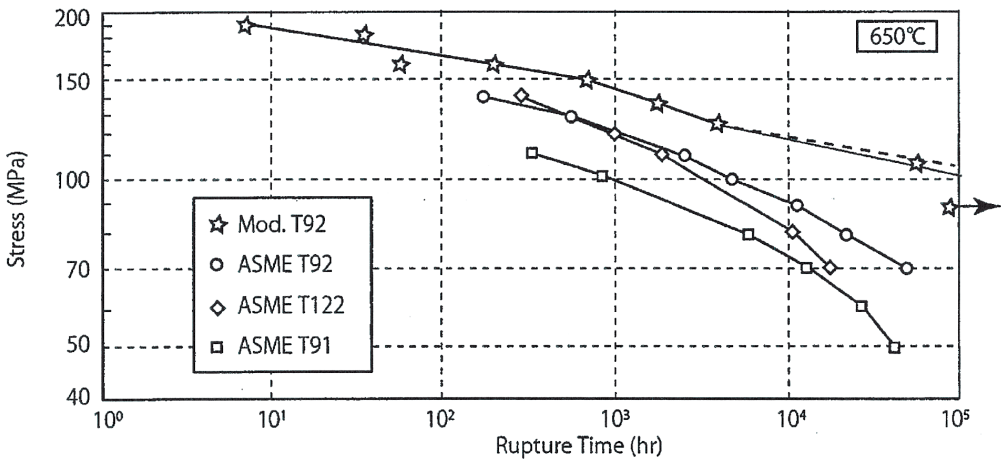


Fig.5 Creep rupture strengths of ASME T91, T92, T122 and the Modified ASME T92^{5,7)}.

Table1 Chemical compositions, deoxidation processes, and heat treatment conditions of ASME T91,T92,T122 and of Modified T92.

(mass%)											
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	W	V
T91	0.09	0.34	0.45	0.014	0.001	0.20	8.51	0.90	0.026	-	0.205
T92	0.098	0.29	0.42	0.007	0.001	0.13	9.5	0.36	-	1.74	0.19
T122	0.13	0.31	0.60	0.015	0.002	0.36	10.65	0.33	0.86	1.87	0.19
Mod.T92	0.05	0.36	0.49	0.001	0.001	0.01	9.12	0.15	-	2.40	0.20
	Nb	Al	B	N	Co	Deoxidation process			Heat treatment		
T91	0.076	0.020	-	0.042	-	Al killed			1050°C A.C., 770°C A.C.		
T92	0.062	0.009	0.002	0.046	-	Al killed			1050°C A.C., 770°C A.C.		
T122	0.05	0.007	0.0024	0.057	-	Si-Al killed			1050°C A.C., 770°C A.C.		
Mod.T92	0.05	0.001	0.006	0.050	1.8	Si killed			1050°C A.C., 780°C A.C.		

Table 2 Chemical compositions, heat treatments, and estimated creep rupture strengths for 10⁵ hours of steam oxidation resistance improved trial steels.

(mass%)													
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	V	Nb	Al	B
Mod. P92(I)	0.06	0.15	0.50	0.001	0.001	0.01	11.5	0.45	1.8	0.18	0.045	0.001	0.006
Mod. P92(II)	0.09	0.15	0.50	0.001	0.001	0.01	11.5	0.45	1.8	0.18	0.045	0.001	0.006
N	Co	Creq.	δ -Ferrite area ratio (%)	heat treatment conditions					Creep rupture strength for 10 ⁵ hours				
									600℃		650℃		
0.045	3.0	8.37	—17%	1050℃ A.C. 800℃ A.C.					180MPa		100MPa		
0.010	3.0	8.36	—17%	1050℃ A.C. 800℃ A.C.					180MPa		100MPa		

Table 3 Chemical compositions, heat treatments, and creep rupture strength of 9 to 11 mass% Cr containing creep resistant steels developed by COST project compared with those of P91, P92, and X20.

(mass%)												
		C	Cr	Mo	W	Ni	V	Nb	N	B	Heat treatment	600°C, 10 ⁵ hr creep rupture strength (MPa)
Steam pipe	X20	0.2	11	0.9	-	0.5	0.3	-	-	-	1050°C, 750°C	59
	P91	0.1	9	0.9	-	0.1	0.2	0.05	0.06	-	1050°C, 750°C	94
	E911	0.1	9	1.0	1.0	0.3	0.2	0.05	0.07	-	1050°C, 770°C	103
	P92	0.1	9	0.5	1.8	0.05	0.2	0.06	0.06	0.001	1050°C, 770°C	123
Turbine rotor	E	0.1	10	1	1	0.6	0.2	0.05	0.05	-	1070°C, 570°C, 690°C	95
	F	0.1	10	1.5	-	0.7	0.2	0.05	0.05	-	1120°C, 570°C, 690°C	95
	B	0.2	9	1.5	-	0.1	0.2	0.05	0.02	0.01	1120°C, 590°C, 700°C	125

0.5%で多いこと、およびCrが11% (9Cr付近が良い)、Cが0.2% (0.1%付近が良い) であることが原因していると考ええる。

ASME P91鋼は1980年頃米国で開発され広く使用されているが、漸次ASME P92鋼に置換されている。

ASME P92鋼は1984年筆者が東大で開発したTB9鋼をASME規格にしたものである。現在欧州、中国、インドなどで多く使用されている。高Cr耐熱鋼中、もっともNi量が低く0.05%~0.07%にしたことと、Bを0.006%添加したことにより高いクリープ破断強度を有している。さらに0.01% Ni, 0.001% Al, 0.001% Pにすれば600~650°Cの10⁵時間のクリープ破断強度をそれぞれ180~100MPaにすることができる。

3.2 タービンローター鋼

E鋼はボイラー用E911鋼をローター用にしたものである。Niを0.6%添加しているため600°C、10⁵時間クリープ破断強度はE911鋼より低くなっている。Niを0.1%程度にすれば600°C、10⁵時間クリープ破断強度は120MPa程度になる。

F鋼およびB鋼は筆者が50数年前に開発したTAF*鋼の長

時間クリープ強度が優れているので、これを大型ローターの製造が可能になるよう改良したものである。Bを添加したB鋼がもっとも優れた強度を有する。

4 おわりに

以上高Cr耐熱鋼の進歩の概要を筆者の研究を中心にして述べた。筆者らの開発した低Ni, Al, P系ボイラー用Modified ASME P92鋼を使用して、今後650°C (高圧)・650°C (中圧)・35MPa, 800~1000MW級のUSC火力発電プラントを計画し、環境にすぐれたしかも経済性、運用性に優れたものが建設されるだろう。

一方ASME P92鋼は現在までに約30万トン以上製造され、欧州、中国、インドの火力発電プラントの高効率化に貢献してきたが今後も大量に使用されるものと考えられる。

IEA (国際エネルギー機構) の2015年から2035年までの火力発電プラントの建設予定では石炭火力発電プラントに150兆円、天然ガス火力発電プラントに100兆円投入される

* TAF: T: Univ. Tokyo, A: Professor Akutagawa, F: Professor Fujita

見込である。若し、著者らの開発した高Cr耐熱鋼 (ASME P92, Modified ASME P92) を使用して 650°C、650°C、35MPa 級の石炭火力発電プラントが建設されたとすると高Cr耐熱鋼の使用量は約 150 万t～200 万t (金額にして約 1.5 兆円～2.0 兆円) と考えられる。従って、新しい材料に対するすぐれた研究開発者の養成が世界的に強く要望されているのは当然のことである。

最後に研究を行う上での心構えおよび留意点について述べる。研究は正確な実験データを出来るだけ多く出し、良く現象を観察し、日夜を徹して実験を行えば必ず画期的な新しい耐熱鋼を発見できると考える。

また将来の耐熱鋼は微量元素に注目して研究する必要があると考える。20 世紀は合金元素によって耐熱鋼の特性を向上させたが、21 世紀は微量元素をコントロールして、耐熱鋼の特性を向上させることができるものと考えている。

現在、日本の耐熱鋼の研究開発力は世界でもっとも優れていると考えるが、今後もこの研究開発力を維持し続け、世界の先端科学技術に大きく貢献されることを強く願ってやまない。

終りにあたり本研究論文をまとめるにあたり、多大の御協力をいただいた元新日本製鐵 (株) 鉄鋼研究所鋼管研究部長の矢崎陽一博士に深甚の謝意を表する。

参考文献

- 1) T.Fujita : The 3rd EPRI Conf. on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, Swansea, U.K., April (2001), 1.
- 2) T.Fujita : Proceedings of 3rd International Charles Parsons Turbine Conf., Newcastle, April (1995), 493.
- 3) T.Fujita : Metal Progress, 130 (1986) 2, 33.
- 4) T.Fujita : Supplement of Trans. of JIM, 9 (1968), 167.
- 5) T.Fujita : Sanyo Technical Report, 16 (2009) 1, 1.
- 6) NRIM Creep Data Sheet, No.10B (1998)
- 7) T.Fujita : Kinzoku, 85 (2015) 4, 319.

(2015年10月9日受付)