



連 携 記 事

高クロム鋼の長時間クリープ強度の安定性と組織
Stability of Long-term Creep Strength and Microstructure in High Cr Steels

物質・材料研究機構 構造材料研究拠点
構造材料試験プラットフォーム
プラットフォーム長

澤田浩太
Kota Sawada

物質・材料研究機構
構造材料研究拠点
拠点長

木村一弘
Kazuhiro Kimura

1 はじめに

高クロム鋼は、超々臨界圧火力発電プラント等の高効率発電プラントの主要構造部材として使用されている。高効率火力発電技術を国内外で広く利用することは、二酸化炭素排出量の削減に貢献するが、重要なことはその効果を長期間持続することである。プラントを長期間安全に運転するためには、構造部材の長期信頼性を担保する必要がある。しかし、高クロム鋼である12Cr鋼を用いた部材における不具合発生¹⁾に端を発して、表1のように高クロム鋼のクリープ強度の再評価による許容応力の見直しが継続的に行われている。最初に12Cr鋼の許容応力の見直しが実施される過程で²⁾、長時間クリープ強度の過大評価が指摘され、長時間クリープ強度の評価方法が検討され、「領域分割解析法」³⁾が適用された。これ以降、長時間クリープ強度の評価方法^{3,4)}、長時間クリープ強度低下の金属組織学的な原因⁵⁻⁸⁾に関する研究が広く行われた。また、最初の許容応力の見直し以降、継続的に見直しが行われている理由として、更なる長時間クリープデータの取得、新たなヒートのクリープデータの追加⁹⁾などが挙げられ、特に長時間クリープ強度のヒート間差についての研究が活発に進められている。米国機械学会 (ASME) では、ASME Grade 91鋼について従来よりも厳格な化学成分範囲を規定

した事例規格 (ASME Code Case 2864) が策定されるなど、長時間クリープ強度のヒート間差などを踏まえた材料規格の改訂が進められている。

以下、高クロム鋼について、長時間クリープ強度の評価方法、長時間クリープ強度低下の原因、長時間クリープ強度のヒート間差に関する研究の現状について述べる。

2 長時間クリープ強度の評価方法

図1に高クロム鋼であるASME Grade 122鋼の応力-破断時間曲線を示す。短時間データから長時間データを予測する目的で使用される時間-温度パラメータ法 (TTP法) には、Larson-Miller法¹⁰⁾、Orr-Sherby-Dorn法¹¹⁾、Manson-Succop法¹²⁾、Manson-Haferd法¹³⁾ などがあるが、例えばLarson-Miller法を適用した結果を点線で示す。実験により得られたプロットと比較すると、この手法では、明らかに長時間域のクリープ強度を過大評価している。TTP法では、短時間域、長時間域ともに同一の現象に支配される領域としているが、クリープ変形・破壊機構は温度・応力条件によって変化することが知られている。このため、同一のクリープ変形・破壊機構であると考えられる領域ごとにTTP法を適用することが重要だとして、「領域分割解析法」³⁾、「領域区分法」⁴⁾な

表1 高クロム鋼の許容応力引下げの状況

	規格	鋼種
2005年	発電用火力設備の技術基準の解釈	ASME Gr.122
2007年	同上	ASME Gr.23, Gr.91, Gr.92
2014年	同上	ASME Gr.23, Gr.91, Gr.92, Gr.122
2017年	日本機械学会 発電用火力設備規格詳細規定	ASME Gr.91

どが提案された。「領域分割解析法」は、応力－破断時間曲線に折れ曲がりが生じる境界応力を0.2%耐力の半分の値として、領域を分割して解析する手法である。0.2%耐力の半分の値は比例限応力に対応している¹⁴⁾。図1の実線は「領域分割解析法」により評価した結果を示している。「領域区分法」は、温度・応力域によりクリープ変形機構が変化することを考慮して領域を区分する手法である。この場合、温度・応力域によってクリープの見かけの活性化エネルギーが異なることが報告されている。「領域分割解析法」、「領域区分法」の詳細は文献3および4を参照されたい。なお、ASMEでは、約500時間以下のクリープデータは、クリープ強度評価には使用していない¹⁵⁾。また、ISOでは、約1000時間以上のデータをクリープ強度評価に使用している¹⁶⁾。しかし、これらの方針が、クリープ変形・破壊機構の変化とどのように関連しているかは不明である。

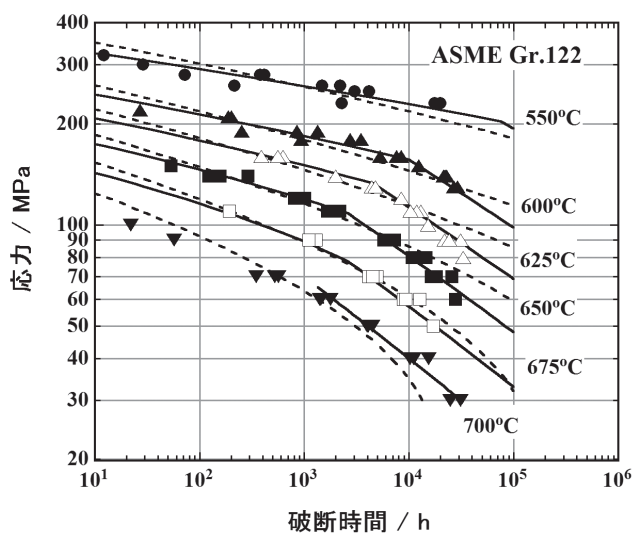


図1 ASME Grade122鋼の応力-破断時間曲線

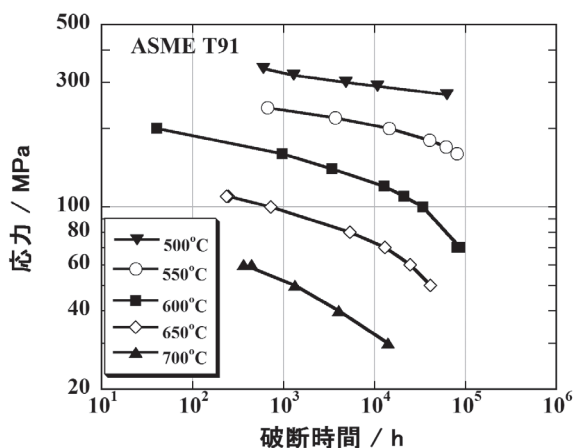


図2 ASME T91鋼の応力-破断時間曲線

3 長時間クリープ強度低下の原因

図2に、ASME T91鋼の応力－破断時間曲線を示す。低応力・長時間域で折れ曲がり、即ち、クリープ強度低下が起きていることが分かる。(早期破断と表現されることもある) 高クロム鋼は焼戻しマルテンサイト組織を有し、 $M_{23}C_6$ 炭化物、MX炭窒化物が分散し、組織の安定性を確保している。しかし、クリープ変形中には、ラスマルテンサイト組織のサブグレイン化などの回復¹⁷⁾ や炭化物および炭窒化物の粗大化¹⁸⁾ が生じることが知られている。図3に、ASME T91鋼において高応力・短時間条件および低応力・長時間条件で破断した試験片平行部のTEM組織を示す。高応力・短時間条件では、マルテンサイト組織全体が均一にサブグレイン化しているのに対して、低応力・長時間条件では、旧 γ 粒界近傍で優先的にサブグレイン化が生じており、これが長時間クリープ強度低下の原因の一つと考えられる¹⁹⁾。図4に示すとおり、ASME T92鋼や火SUS410J3 DTB (12Cr鋼) においても同様に旧 γ 粒界近傍の回復組織が認められている。Cr濃度が高い12Cr鋼などでは、長時間クリープにより複合窒化物で

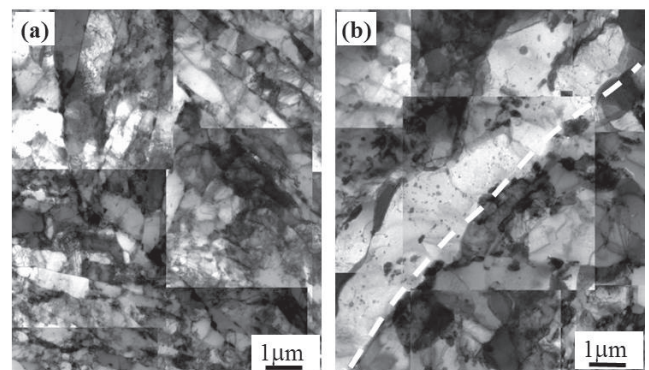


図3 ASME T91鋼のクリープ破断後の転位組織
(a)600°C, tr = 971.2h, (b) 600°C, tr = 34141h
点線：旧 γ 粒界

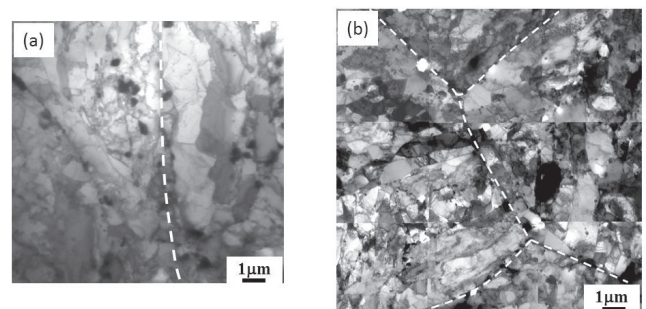


図4 ASME T92鋼および火SUS410J3 DTB鋼のクリープ変形後のTEM組織
点線：旧 γ 粒界
(a) ASME T92, 600°C tr = 65,363.4h (b) 火SUS410J3 DTB, 700°C t=1000h (中断時間)

あるZ相 [Cr (V, Nb) N] が析出し⁷⁾、それに伴い強化因子であるMX炭窒化物 [(V,Nb) (C,N)] が消失することでクリープ強度低下が生じるとの報告がある⁶⁾。ASME T91 鋼 (9Cr 鋼) では、12Cr 鋼に比べるとZ相の析出が少ないが、Ni添加量が多いヒートでは、Z相析出が顕著に生じるとの報告がある²⁰⁾。図5に、Z相のTTP (Time-Temperature-Precipitation) 曲線を示す²¹⁾。Z相の析出開始時間は、Cr濃度が高い鋼ほど短時間になるため、有害なZ相の析出を抑制するためには、Cr濃度を低くすることが有効である²¹⁾。最近では、Cr濃度を9mass%として、BとNdを添加することによりクリープ強度およびクリープ延性を高めた鋼種 (ASME Code Case 2839) が開発されている²²⁾。一方、Cr濃度を高めると、耐酸化性が向上することが知られていることから、Cr濃度を10~12mass%程度に高めてクリープ強度が9Cr鋼と同等となるよう設計された10.5Cr-0.5Mo-V-Nb鋼や12Cr-1.5W-1.6Co-B鋼がそれぞれASME Code Case 2890、ASME Code Case 2781として承認されている。

マルテンサイト組織のラスが静的時効のみで回復する時間域が、長時間クリープ強度低下が生じる時間域と対応しており、長時間クリープ強度低下原因としてラスの熱的安定性が提案されている²³⁾。また、ラスの静的時効による回復が生じる時間は、ラス境界上に析出している $M_{23}C_6$ 炭化物の粗大化が生じる時間と対応している²³⁾。

破壊機構の遷移と長時間クリープ強度低下の関係についても報告例がある。ASME Gr.92 鋼の応力-破断時間曲線にも折れ曲がりが生じるが、高応力・短時間域では、粒内破壊が生じるのに対して、低応力・長時間域では、粒界破壊が生じることが報告されている²⁴⁾。ASME Gr.91 鋼では、破壊機構

の遷移について明確な検討例は報告されていない。

以上、高クロム鋼について、長時間クリープ強度低下として様々な組織因子が報告されているが、一つの組織因子のみが強度低下原因になるとは限らないため、今後も総合的な検討が必要になると思われる。

4 長時間クリープ強度のヒート間差

図6に、ASME T91 鋼の6ヒートの600℃における応力-破断時間曲線²⁵⁾を示す。6ヒートの化学成分および熱処理条件はいずれも材料規格の範囲内である²⁵⁾。それにもかかわらず、クリープ強度にヒート間差があることが分かる。図7は、

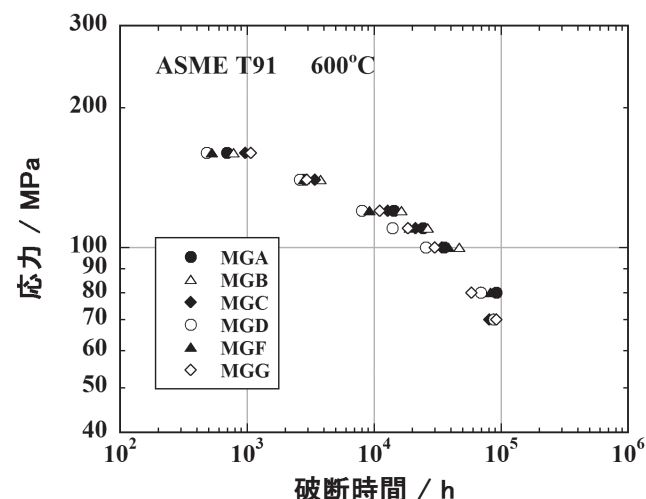


図6 ASME T91 鋼の600℃における応力-破断時間曲線
ヒート数: 6 (ヒート名²⁵⁾: MGA, MGB, MGC, MGD, MGF, MGG)

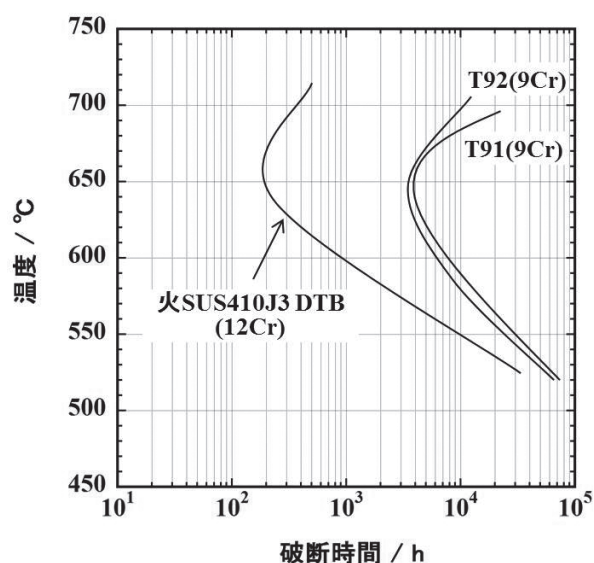


図5 高クロム鋼のZ相のTTP曲線

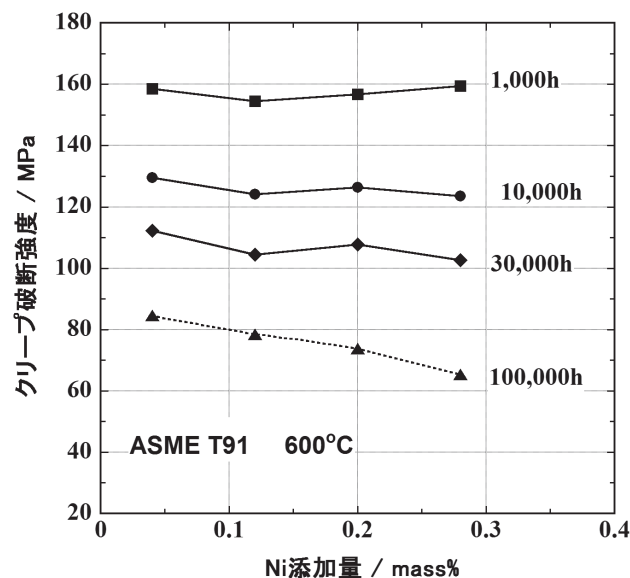


図7 ASME T91 鋼の600℃におけるクリープ破断強度とNi添加量の関係

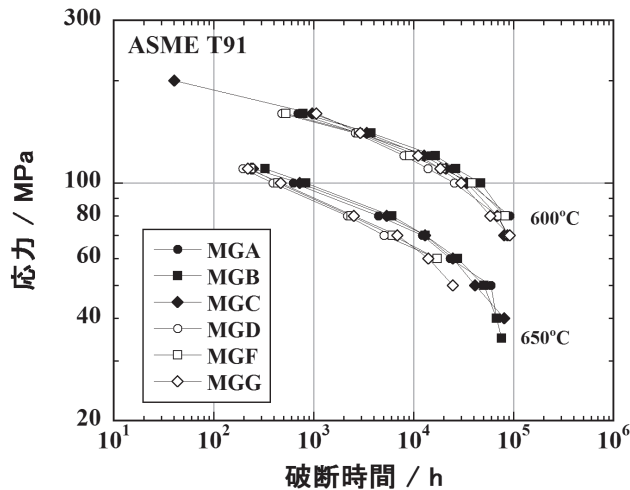


図8 ASME T91鋼の600℃および650℃におけるクリープ破断強度
ヒート数：6（ヒート名²⁵⁾：MGA, MGB, MGC, MGD, MGF, MGG)

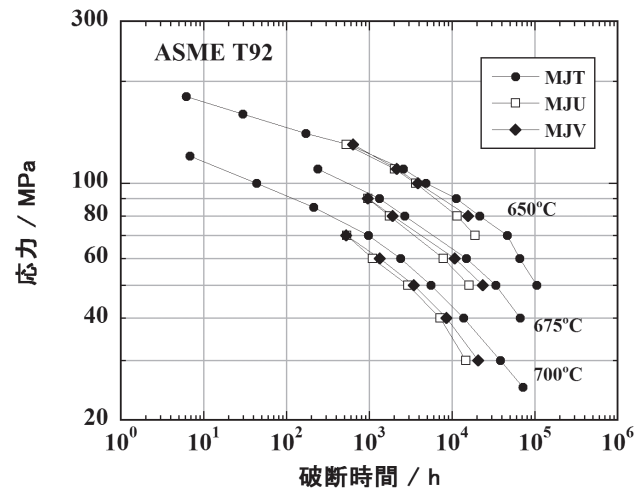


図9 ASME T92鋼の650℃～700℃におけるクリープ破断強度
ヒート数：3（ヒート名³¹⁾：MJT, MJU, MJV)

600℃のクリープ破断強度とNi添加量の関係を示している。クリープ破断強度はクリープ破断データの内挿あるいは外挿により算出したものである。短時間クリープ破断強度はNi添加量に依存しないが、100,000時間のクリープ破断強度は、Ni添加量の増加に伴い低下する²⁶⁾。欧州クリープ共同委員会 (ECCC) の有するASME Gr.91鋼のクリープデータを用いた検証においても、Ni添加量の増加が長時間クリープ強度を低下させることが報告されている²⁷⁾。12Cr鋼において、Ni添加量を約0.3～1.3mass%の範囲で変化させた場合、Ni量の増加がクリープ寿命を一桁以上低下させるとの報告がある²⁸⁾。図7のNi添加量の違いは小さいため、12Cr鋼の報告例に比べて、クリープ強度の差は小さいと思われる。発電用火力設備の技術基準の解釈 (2016年) では²⁹⁾、Ni添加量を0.20mass%以下に制限した火STBA28 (ASME T91鋼) の許容応力は、Ni添加量が0.20mass%を超えるものに比べて高く設定された。しかし、電力会社、電力中央研究所、物質・材料研究機構、プラントメーカー、材料メーカー各社で組織された「高クロム鋼クリープデータ評価検討会」において、最新のクリープデータの収集・再評価を行った結果、火STBA28 (ASME T91鋼) のクリープ強度に及ぼすNi添加量の影響は確認されなかったとしている⁹⁾。収集された最新のクリープデータは、従来のクリープ強度より低い値を示しており、この原因については今後検討が必要とされている⁹⁾。

図8に、ASME T91鋼の6ヒートの600℃および650℃における応力-破断時間曲線を示す²⁵⁾。クリープ強度の高いグループ (MGA, MGB, MGCヒート) と低いグループ (MGD, MGF, MGGヒート) に分かれていることが分かる。クリープ強度の高いヒートは、1990年に製造されたもので、クリープ強度の低いヒートは2000年および2001年に製造された

ものである²⁵⁾。組織観察により、6ヒートにおいてチューブ長手方向に沿った不均一な析出物分布が確認された³⁰⁾。また、この不均一な析出物分布は、クロム等の合金元素の偏析に起因することが報告されており、偏析の強いヒートほど、クリープ強度が低い³⁰⁾。図9に、ASME T92鋼の3ヒートの650℃～700℃における応力-破断時間曲線を示す³¹⁾。クリープ強度にヒート間差があることが分かる。組織観察により、ASME T91鋼と同様に、チューブ長手方向に沿った偏析とそれに起因する析出物の不均一分布があることが確認され、やはり偏析の強いヒートほどクリープ強度が低い³²⁾。高クロム鋼における偏析がクリープ強度に及ぼす影響の詳細については、今後解明が必要である。合金元素のクリープ強度への影響に関するこれまでの議論は、偏析の存在を前提としていないと考えられるため、今後は、偏析をできるだけ低減した上で、合金元素の添加量等の影響を検討する必要がある。

5 まとめ

本稿では、既に規格化され実機で使用されている高クロム鋼の長時間クリープ強度の現状について述べた。既存鋼の長時間クリープ強度低下原因を踏まえた新しい材料開発も行われている。一方、高クロム鋼は、超々臨界圧火力発電プラント等の高効率火力発電プラントにおいて主要な構造材料であり、高効率火力プラントの長期安全運転による二酸化炭素削減効果を持続するためには、既存鋼の長時間クリープ強度を担保するための材料規格の継続的な改善が欠かせないと考えられる。そのためには、長時間クリープデータの継続的な取得が必要である。

参考文献

- 1) 経済産業省原子力安全・保安院NISA-234c-05-9, 発電用火
力設備における高クロム鋼に対する寿命評価式について, 平
成17年12月14日, [http://www.meti.go.jp/policy/safety_
security/industrial_safety/oshirase/2005/1408.html](http://www.meti.go.jp/policy/safety_security/industrial_safety/oshirase/2005/1408.html)
- 2) 中井裕丈, 福田南, 吉田和夫: 溶接・非破壊検査技術セ
ンター技術レビュー, 3 (2007), 43.
- 3) 木村一弘, 九島秀昭, 阿部富士雄: 材料, 52 (2003), 57.
- 4) K.Maruyama and J.S.Lee: Proc. Creep & Fracture in High
Temperature Components—Design & Life Assessment
Issues, ed. by I.A.Shibli, S.R.Holdsworth and G.Merckling,
DEStech Publications, Inc., Lancaster, PA, (2005), 372.
- 5) 鈴木健太, 熊井真次, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄:
鉄と鋼, 89 (2003), 691.
- 6) K.Sawada, H.Kushima and K.Kimura: ISIJ Int., 46
(2006), 769.
- 7) H.K.Danielse and J.Hald: Energy Materials, 1 (2006),
49.
- 8) H.G.Armaki, R.Chen, K.Maruyama and M.Igarashi:
Mater. Sci. Eng. A, 527 (2010), 6581.
- 9) K.Kimura and M.Yaguchi: Proc. PVP2016, Vancouver,
Canada, PVP2016-63355, (2016)
- 10) F.R.Larson and J.Miller: Trans. ASME, 74 (1952),
765.
- 11) R.L.Orr, O.D.Sherby and J.E.Dorn: Trans. ASM, 46
(1954), 113.
- 12) S.S.Manson and G.Succop: ASTM, STP 174 (1956),
40.
- 13) S.S.Manson and A.M.Haferd: NACA, TN2890 (1953), 1.
- 14) K.Kimura, K.Sawada, K.Kubo and H.Kushima: Proc.
PVP, 476 (2004), 11.
- 15) ASME Section II, Part D, Mandatory Appendix 5,
(2017), 990.
- 16) ISO 6303-1981 (E)
- 17) 澤田浩太, 丸山公一, 小峰龍司, 永江勇二: 鉄と鋼, 83
(1997), 466.
- 18) 鈴木健太, 熊井真次, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄:
鉄と鋼, 86 (2000), 550.
- 19) 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄: 鉄と鋼, 85 (1999),
841.
- 20) K.Sawada, H.Kushima, T.Hara, M.Tabuchi and K.Kimura:
Mater. Sci. Eng. A, 597 (2014), 164.
- 21) K.Sawada, H.Kushima, K.Kimura and M.Tabuchi: ISIJ
Int., 47 (2007), 733.
- 22) 浜口友彰, 岡田浩一, 平田弘征, 栗原伸之佑, 仙波潤之,
吉澤満: 新日鉄住金技報, 409 (2017), 33.
- 23) R.P.Chena, H.G.Armaki, K.Maruyama and M.Igarashi:
Mater. Sci. Eng. A, 528 (2011), 4390.
- 24) J.S.Lee, H.G.Armaki, K.Maruyama, T.Muraki and
H.Asahi: Mater. Sci. Eng. A, 428 (2006), 270.
- 25) NIMS Creep Data Sheet, No.43A, (2014)
- 26) K.Kimura, K.Sawada, H.Kushima and Y.Toda:
Procedia Engineering, 55 (2013), 2.
- 27) D.J.Allen: Proc. Creep & Fracture in High Temperature
Components—Design & Life Assessment Issues, ed. by
A.Tonti and A.Di Gianfrancesco, (2014), 169.
- 28) V.Vodárek and A.Strang: Scr. Mater., 38 (1998), 101.
- 29) 発電用火力設備の技術基準—発電用火力設備の技術基準
の解釈—, 火力原子力発電技術協会, (2016), 147.
- 30) 福澤範英, 上野友典, 木村堯弘, 野村恭兵, 久布白圭司,
有末紘, 駒井伸好, 澤田浩太, 関戸薫子, 谷内泰志, 木村
一弘: CAMP-ISIJ, 29 (2016), 853.
- 31) NIMS Creep Data Sheet, No.48B, (2018) .
- 32) 関戸薫子, 澤田浩太, 木村一弘: CAMP-ISIJ, 30 (2017),
909.

(2018年10月31日受付)