

連携記事

窒素を有効利用した700℃級次世代超耐熱フェライト鋼の開発

Development of the 700℃ Class Next Generation Heat Resistant Ferritic Steel Using Nitrogen Effectively

九州大学大学院
総合理工学研究院
助教

山崎重人
Shigeto Yamasaki

九州大学大学院
総合理工学研究院
准教授

光原昌寿
Masatoshi Mitsuhara

九州大学大学院
総合理工学研究院
教授

中島英治
Hideharu Nakashima

1 はじめに

フェライト系耐熱鋼は火力発電プラントの高温用構造部材として使用される。現在、火力発電プラントに広く実用されるフェライト系耐熱鋼の中で、特に高温強度に優れる鋼種はASME Grade P/T92 (Gr.92) 鋼であり、その最高使用温度は約620℃とされている¹⁾。Gr.92鋼の化学成分上の特徴は、まず耐酸化性向上のために質量%で約9% (以後、元素添加量はすべて質量%で示す) のCrが添加されていることが挙げられる。また、Crは鋼中に0.1%程度添加された炭素と結合することで $M_{23}C_6$ 型炭化物 (Mは金属元素) を形成し、この炭化物が高温使用時の微細組織安定化を図る上で重要な役割を果たしている²⁾。また、MX型炭窒化物もGr.92鋼の高温強度を担う重要な析出物である。主にVNやNbCからなるMX型炭窒化物は $M_{23}C_6$ 炭化物よりも高温下において粗大化しにくいと、とくに長時間クリープ強度の維持に重要である²⁾。Gr.92鋼を含む高Cr含有フェライト系耐熱鋼は、比較的高温で焼戻された焼戻しラスマルテンサイト組織を初期組織とする。この組織においてマルテンサイトラスはクリープ強度を担う主要な因子^{2,3)}と考えられており、上述の析出物は直接的に転位運動の障害となることに加えて、微細なラス組織を高温で長時間維持することにより間接的にも強度に寄与している。クリープ強度の基本的な考え方に基づけば、マルテンサイト変態によって多くの結晶粒界が導入されるマルテンサイト組織はクリープ強度の観点においては不利な微細組織である。それにもかかわらず実用鋼がマルテンサイト組織を採用しているのは、靱性や耐酸化性などの火力発電プラントを建造・運用する上でのクリープ強度以外の材料特性も考慮し

ているためである⁴⁾。

火力発電プラントは蒸気温度を上昇させることで高効率化を図ることができる。そのため、高温強度と耐酸化性の向上に対する要求に応えるべく、図1に示すようにフェライト系耐熱鋼の化学組成や微細組織の改良が連綿と続けられてきた^{1,5)}。現在、蒸気温度を700℃まで上昇させた先進超々臨界圧 (Advanced Ultra Super Critical : A-USC) プラントの開発が各国で進められている。現時点では700℃での長時間使用に耐え得るフェライト系耐熱鋼は存在しないため、国内のA-USCプラント高温部材にはFe-Ni基合金やニッケル基耐熱合金の採用が検討されている⁶⁾。一方、十分な高温強度と耐酸化性が保証できれば、火力発電ボイラ用材料としては熱膨張や熱伝導といった基礎物性に優れているフェライト系耐熱鋼が好適である。そこで著者らは2011年から約7年半に渡って、東北大学、物質・材料研究機構、名古屋大学、大阪大学、

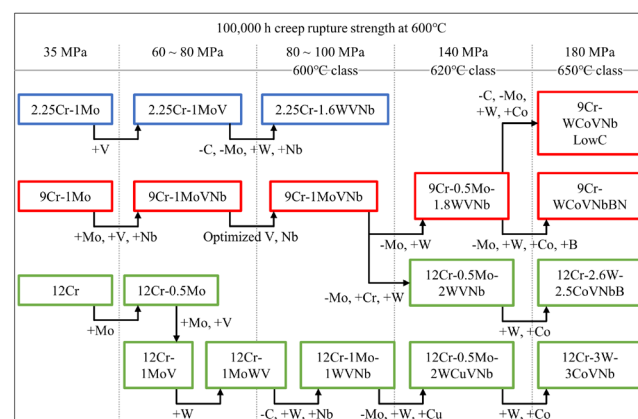


図1 フェライト系耐熱鋼の開発系図

九州工業大学、鹿児島大学、新日鐵住金（現 日本製鉄）、IHIと共同でJST-ALCAプロジェクト「窒素を有効利用した次世代超耐熱フェライト鋼の実用化総合研究」として、700℃級次世代超耐熱フェライト鋼の研究開発に取り組んできた。

2 材料設計の思想

本研究プロジェクトでは、A-USCプラント用高温部材へ適用可能なフェライト系耐熱鋼の開発を目指し、具体的な数値目標を「10万時間-100MPa耐久温度 700℃以上」と「酸化速度0.1mm/y耐久温度 750℃以上」とした。材料開発にあたっては「ゲームチェンジング」をキーワードとして、これまでフェライト系耐熱鋼に積極的に添加されることが少なかったN元素に着目して成分設計を行った。上述したように、フェライト系耐熱鋼中の強化相であるMX粒子は、窒素添加鋼においてはMN型窒化物として存在し得る。すなわち、フェライト系耐熱鋼に高濃度のNを添加することができれば、主要な強化相としてMN粒子を多量に析出させられる可能性がある。また、耐熱鋼の使用上限温度はクリープ強度だけでなく耐酸化性によっても制限される。既存のフェライト系耐熱鋼の耐酸化性は主にCr添加量に依存しているが、Crはフェライト安定化元素であるため、高濃度のCrを添加した鋼種で母相をマルテンサイト組織とするためにはCr量の増加に対応した量のオーステナイト安定化元素の添加が必要となる。これに対して、近年フェライト系耐熱鋼の耐酸化性向上にNが有効であることが増山らによって報告された⁷⁾。彼らはGr.92相当鋼に約0.15%のNを添加した鋼の600℃から650℃における耐酸化性を調査し、窒素添加を行っていない場合と比較して耐酸化性が大幅に向上することを明らかにしている。オーステナイト安定化元素であるNによって耐酸化性が向上することは、フェライト系耐熱鋼の耐酸化性向上と組織制御の両立という観点において合金設計の可能性を広げるものであると期待される。

フェライト系耐熱鋼への窒素添加には上記のような材料特性向上の可能性があるにもかかわらず、Nを添加したフェライト鋼に関する過去の研究が少ない理由は、フェライト相中への窒素添加の困難さにある。図2に示したFe-N二元系計算状態図からもわかるように、フェライト相中に固溶する窒素量は最大で約0.1%である。そのため大気溶解では、溶鋼中に多量のNを添加したとしても、凝固時に発生した初晶の δ フェライト相中で過飽和となったNが気化し、脱離してしまう。そこで本研究では、Nの気化脱離を抑制しフェライト相中に多量に添加するために、溶解から凝固までを加圧雰囲気で行うことで固相中に強制固溶させた。

以下では、ALCAプロジェクト研究で開発した窒素添加

フェライト系耐熱鋼の開発経緯と材料特性について概説する。

3 材料開発の変遷

3.1 窒素添加マルテンサイト組織鋼の開発

窒素添加フェライト系耐熱鋼の開発にあたっては、まず既存鋼と同様の焼戻しラスマルテンサイト組織中に第二相粒子が分散した微細組織を形成させること目標とした。

窒素フェライト系耐熱鋼の作製には主に加圧エレクトロスラグ再溶解 (Electro-Slag Remelting : ESR) 法⁸⁾と加圧一方向凝固法⁹⁾を用いた。作製した鋼種の内の主要なものを、表1にまとめた。表中の記載の順番および鋼種名称の番号は、おおそ作製の時系列に沿っている。なお、表1の化学組成には製造されたインゴットのおおまかな分析値を示しており、加圧溶解法を用いることでNの気化脱離が抑制され、最大で1.0mass% (HN3)のNを鋼中に添加することに成功している。いずれの鋼種も1200℃-30 minの溶体化の後に空冷により焼入れし、780℃-1 hの焼戻しを行ったうえで微細組織とクリープ強度の評価を行った。

初期に開発されたHN1からHN3のVとNの添加量はat.%に直すと同量となり、添加したNの大半がVNとしての析出することを想定している。図3はHN1 (9Cr-2.1V-0.6N)のSEM像である。数 μ mの粗大な粒子が多く観察されており、これは凝固過程で晶出したVNであった。つまり、加圧によって気化を抑制したとしても強制的に溶解させられたNは晶出という形で鉄母相から抜けてしまう。晶出量は冷却速度に依存するため、急冷凝固させれば当初意図したような微

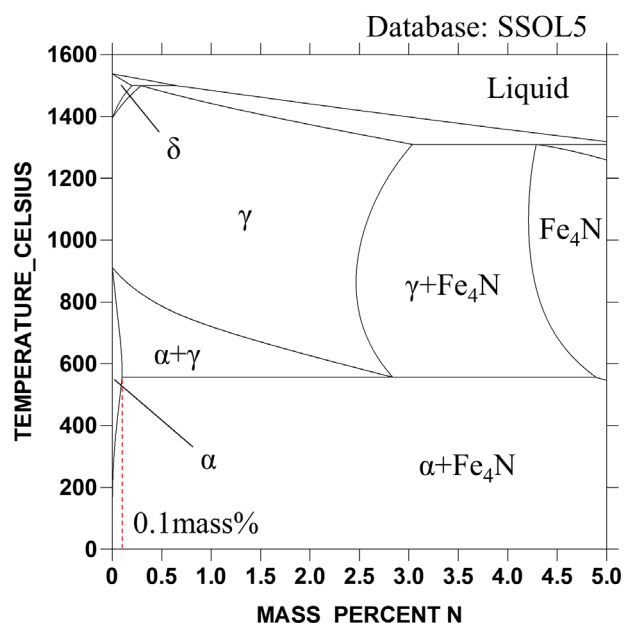


図2 Fe-N 二元系状態図

細組織を形成させることも可能であろう。しかし、本研究の開発鋼は大型鋼管への適用を想定しているため、急冷凝固の採用は現実的ではない。そのため、以後の開発鋼ではVとNの添加量を低減させる方向で成分設計を進めた。なお、その後の研究でVとNの添加量を0.2mass%程度まで低減するとVNが晶出しなくなることがわかった。

VとNの添加量をHN1の約半分に低減させた鋼種がHN4

表1 ALCAプロジェクトでの主要な開発鋼

名称	化学組成 (数字は mass%)
HN1	9Cr-2.1V-0.6N
HN2	12Cr-2.8V-0.8N
HN3	15Cr-3.5V-1.0N
HN4	9Cr-1.3V-0.02Nb-0.3N-0.01C
HN5	9Cr-1.3V-0.02Nb-0.3N-1W-2Co-0.01C
HN6	12Cr-0.3N-0.1C
HN7	9Cr-0.6V-0.02Nb-0.3N-1W-2Co-0.01C
HN8	9Cr-0.6V-0.6Nb-0.3N-1W-2Co-0.01C
HN9	9Cr-0.6V-0.02Nb-0.3N-6W-1Mo-4Co-0.01C
HN10	15Cr-1.3V-0.02Nb-0.3N-6W-1Mo-0.01C
HN11	12Cr-0.6V-0.02Nb-0.3N-6W-1Mo-4Co-0.01C
JN11	12Cr-0.6V-0.02Nb-0.2N-6W-1Mo-4Co-0.01C
JN12	12Cr-0.6V-0.02Nb-0.2N-8W-1Mo-4Co-0.01C
JN13	12Cr-0.2V-0.02Nb-0.2N-6W-1Mo-0.01C
JN14	15Cr-0.2V-0.02Nb-0.2N-6W-1Mo-4Co-0.01C
JN15	15Cr-0.2V-0.02Nb-0.2N-8W-1Mo-4Co-0.01C
JN16	12Cr-0.2V-0.02Nb-0.2N-8W-1Mo-4Co-0.01C
JN17	12Cr-0.2V-0.02Nb-0.2N-6W-1Mo-4Co-0.01C
JN18	12Cr-0.2V-0.02Nb-0.2N-6W-2Mo-4Co-0.01C
FN9C	9Cr-0.6V-0.02Nb-6W-1Mo-4Co-0.25C

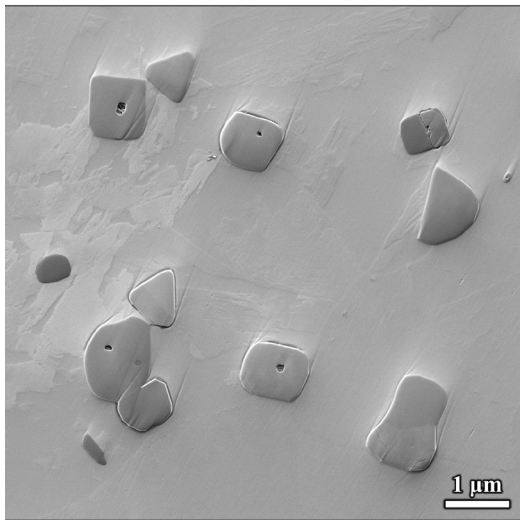


図3 HN1の晶出VN

である。図4に、焼戻し後のHN4のSEM像を示す。マルテンサイト組織の境界上に多数の微細なVN析出物が観察され、当初想定したものに近い微細組織になっている。そこで、650℃と700℃でのHN4のクリープ破断強度を評価した。その結果を、図5に示す。図中の三角形のプロットがHN4であり、比較のために緒言で述べたGr.92鋼におけるクリープデータ¹⁰⁾を実線と点線で示している。HN4のクリープ破断強度は高応力・短時間ではGr.92鋼と同等であるが、低応力条件になるほどGr.92鋼よりも短時間で破断した。つまり、VNの微細析出だけではクリープ強度でGr.92鋼を上回ることはいできない。そこで、VNによる析出強化に加えてWの固溶強化を狙った鋼種 (HN5) や、主要な窒化物をCr₂Nとした鋼種 (HN7)、NbNとした鋼種 (HN8) を開発したが、いず

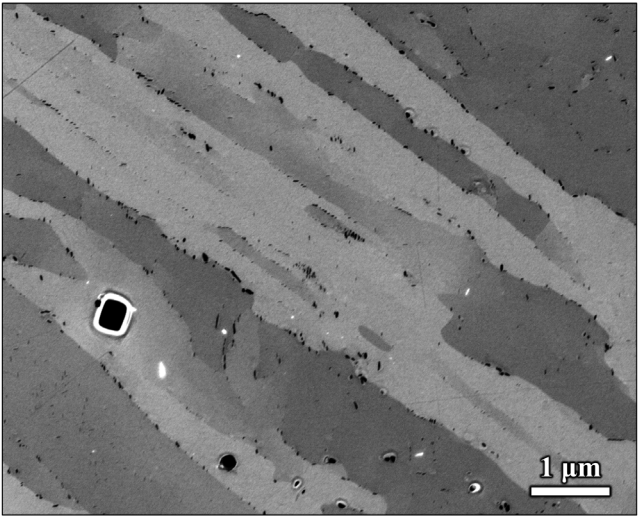


図4 HN4の微細組織

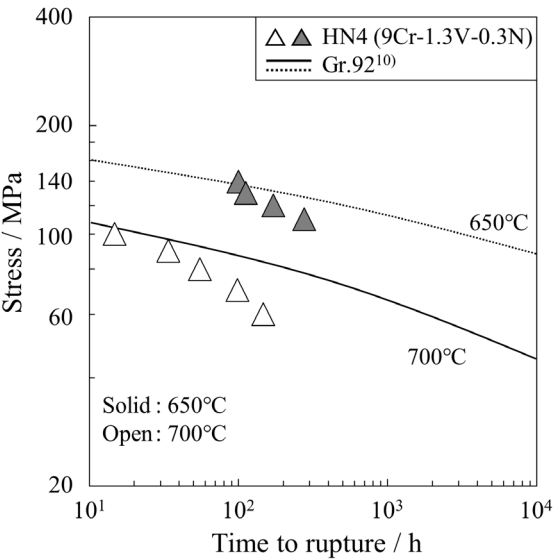


図5 HN4と従来鋼の応力-破断時間線図

れの鋼種でもGr.92鋼のクリープ強度を上回することはできなかった。現時点でこの理由は明らかになっていないが、MN型窒化物の構成元素が多量に存在することによりMN粒子の粗大化が速まったことが一因と考えられる。

窒化物によるクリープ強度向上という材料設計方針が頓挫した一方で、Nを添加することでフェライト系耐熱鋼の耐酸化性は劇的に向上した。図6は、高温大気中での酸化重量増と鋼中の窒素添加量の関係¹¹⁾である。窒素添加量と酸化重量増の間には明瞭な相関があり、おおよそ0.15mass%以上のNを添加することで極めて優れた耐酸化性を付与することができることがわかった。酸化試験後の窒素添加鋼の表面には緻密かつCrが濃化した酸化物膜が形成しており、これが優れた耐酸化性の要因だと理解される。

そこで以降の開発鋼では、クリープ強化と耐酸化性向上の

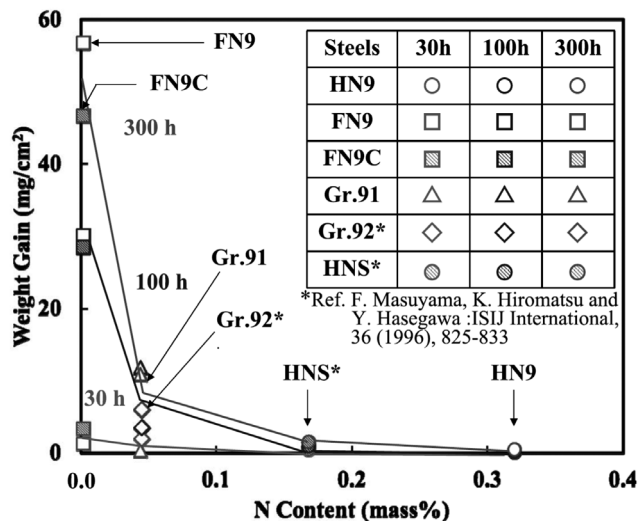


図6 窒素添加量と耐酸化性の関係¹¹⁾

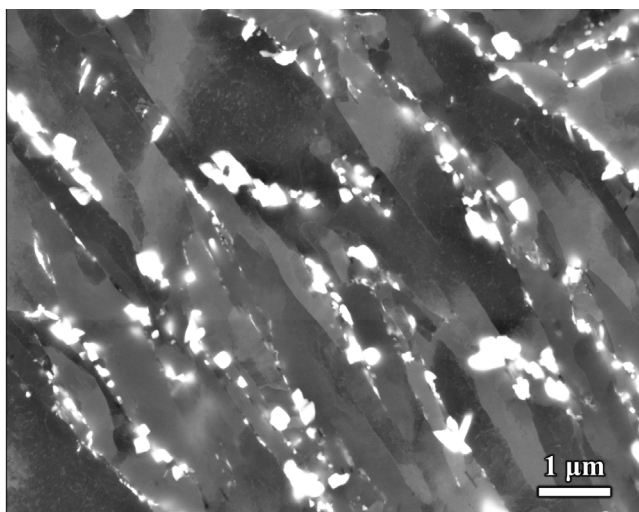


図7 HN9の微細組織

両方を窒素添加によって行うという当初の材料設計方針を転換し、クリープ強化に関してはW系Laves相の析出強化を採用することとした。W系Laves相を析出させた鋼種(HN9)の焼戻し後のSEM像を図7に示す。明るく観察される粒子がW系Laves相であり、図4に示したHN4中のVN粒子と比較して粒子径はやや粗大であるものの高い面積率で析出していることがわかる。また、図7では明瞭に観察されていないがVNとCr₂Nも析出していた。図8にはHN9のクリープ破断強度を示しており、HN9のクリープ強度はGr.92鋼よりも高い。しかし、低応力側では両者の強度差が小さくなる傾向も認められ、本研究のターゲットである700℃級A-USCプラントに求められるクリープ強度(700℃-100 MPaでの破断時間が10⁵ h)には遠く及ばない。そのため、この時点でクリープ強化に関しては材料設計方針の根本的な転換が求められた。

3.2 フェライト+マルテンサイト複合組織鋼の開発

試作鋼のHN2とHN3を除くと、HN9までの鋼種は母相が全面マルテンサイト組織を有するものであった。高温変形の学理に基づけば、結晶粒界の多いマルテンサイト組織はクリープ強度の観点では不利である。そこで、窒素添加による耐酸化性向上とW系Laves相による分散強化という材料設計方針は引き継ぎつつ、さらなるクリープ強化のためにフェライト+マルテンサイトの複合組織とした鋼種の開発に取り組んだ。図9は、フェライト+マルテンサイト複合組織鋼のSEM像である。マルテンサイト部分でのW系Laves相の分散状態はHN9と同程度であるが、フェライト部分では極め

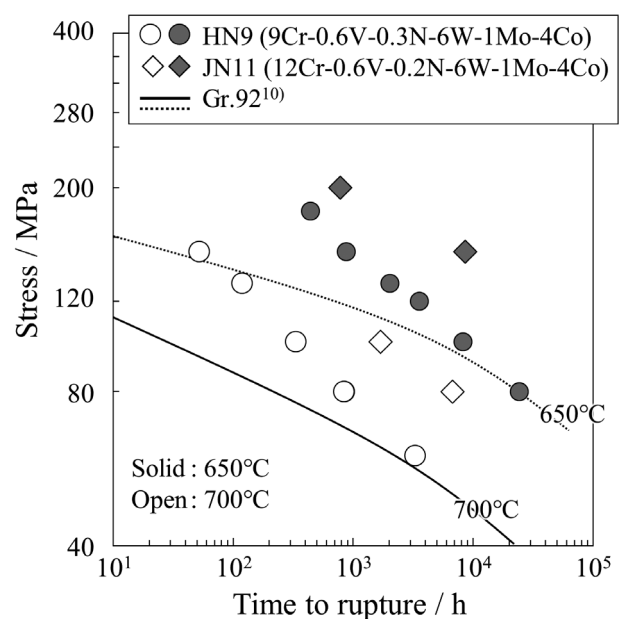


図8 HN9とJN11の応力-破断時間線図

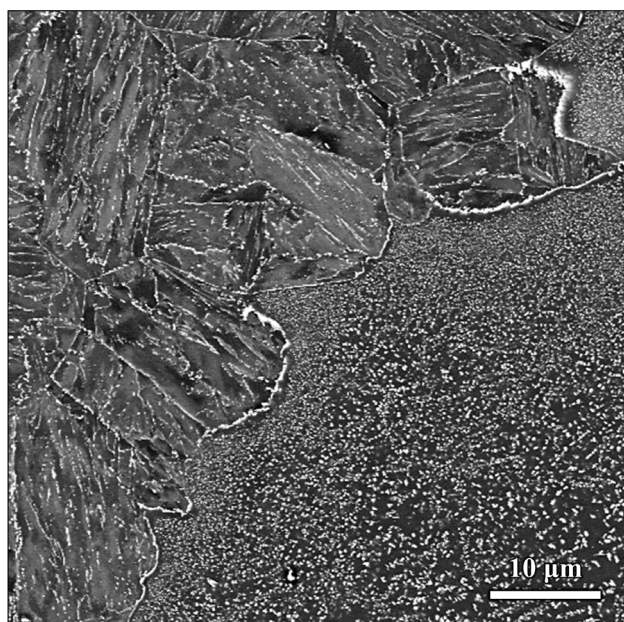


図9 フェライト+マルテンサイト複合組織鋼の微細組織

て緻密に分散していることが分かる。フェライト+マルテンサイト複合組織鋼 (JN11) のクリープ強度を図8に示した。JN11のクリープ破断時間は全面マルテンサイト組織のHN9よりも約10倍となっており、母相をフェライト+マルテンサイトの複合組織とすることで大幅な強度上昇に成功した。ただし、依然として700℃ -100 MPa破断強度 10^5 hは達成できておらず、A-USC プラント材料への適用にはさらなる強化が求められる。

図10はフェライトの体積率とクリープ破断時間の関係である。フェライトの体積率が増加すると直線的に破断時間も長時間化しており、フェライト率を増やすことがクリープ強化に効果的であることは明らかである。この傾向から考えると、100%フェライト鋼が最も高強度と予想され、実際にNiAl/Ni₂AlTi 分散強化フェライト合金¹²⁾や物質・材料研究機構で開発が進められている15Cr鋼¹³⁾といったフェライト母相鋼は優れたクリープ強度を示すことが報告されている。しかし、100%フェライト母相の鋼には靱性が極めて低いという欠点があり、実用化の為には靱性の改善が不可欠となる。Todaら¹⁴⁾は母相の30%程度をマルテンサイト組織とすることで靱性を向上させる試みを行っているが、マルテンサイト組織率の増加はクリープ強度を低下させるため、クリープ強度と靱性の両立は困難な課題である。全面が焼戻しマルテンサイト組織である従来鋼の50℃におけるシャルピー衝撃値が200 J/cm²程度であるのに対し、我々の開発鋼ではフェライト+マルテンサイト複合組織の場合でも5~20 J/cm²と低靱性が課題となっており、現状ではこの問題を克服できていない。

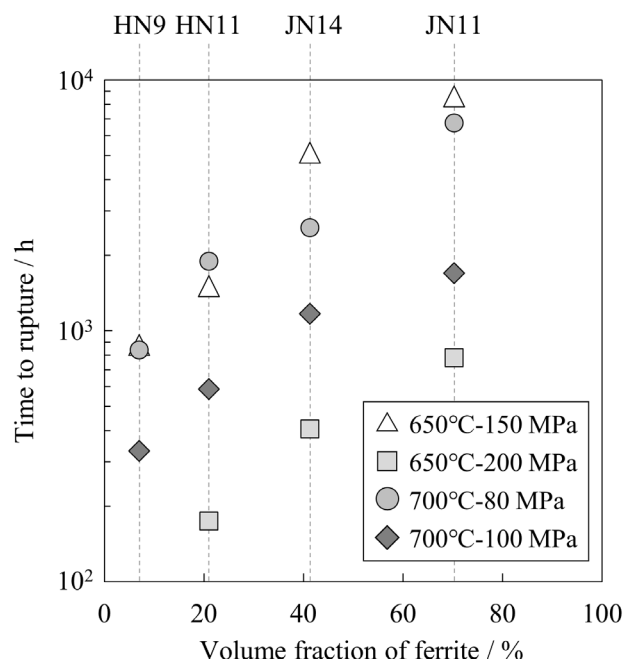


図10 フェライト体積率とクリープ破断時間の関係

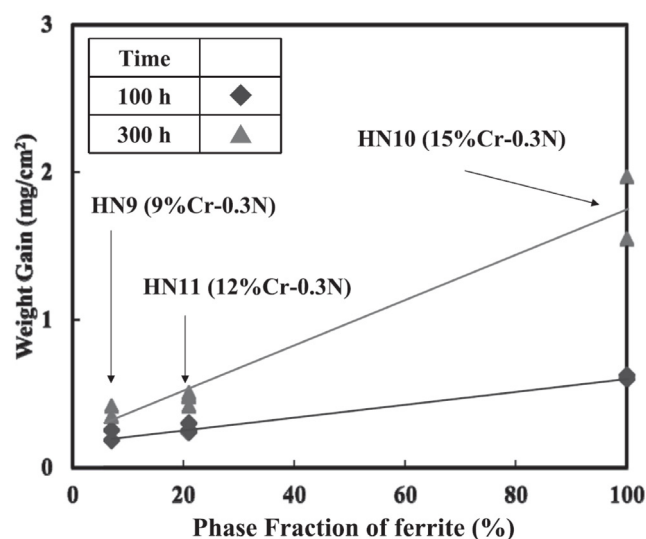


図11 フェライト体積率と耐酸化性の関係

また、フェライト率の増加は耐酸化性にも悪影響を及ぼすことが明らかになっている。図11は窒素添加鋼におけるフェライト体積率と耐酸化性の関係¹⁵⁾である。図中ではHN9 (9Cr-0.3N)、HN11 (12Cr-0.3N) およびHN10 (15Cr-0.3N) の3鋼種が比較されているが、フェライト率が高い鋼種では耐酸化性向上に貢献するCr量が多いにもかかわらず、酸化重量増が多く、耐酸化性が悪化している。このことは耐酸化性の向上にはマルテンサイト組織が重要であることを意味しており、窒素添加による耐酸化性向上もマルテンサイト

組織の場合でのみ有効となる。つまり、Nは直接的に耐酸化性向上に寄与しているのではなく、Nを添加することで形成したマルテンサイト組織が耐酸化性に関して有利な要素を有していると考えられる。窒素添加鋼 (HN9) のマルテンサイト組織について、窒素添加鋼の窒素量と同程度の炭素を添加した鋼 (FN9C) と比較したところ、表2に示すように窒素添加鋼では炭素添加鋼よりも転位密度が高くなる傾向が認められた。なお、表2中のFN9C (低温焼戻し) は高転位密度の炭素添加鋼として作製した試料であり、詳細については後述する。窒素添加鋼と炭素添加鋼のパケット境界とブロック境界の結晶方位関係については、いずれもおおよそKurdjumov-Sachsの関係と一致していた。また、マルテンサイトラス境界の方位差や量についても両鋼に大きな違いは認められなかった。このことから、転位密度が高いことでCrの拡散パスが多くなったために表面へのCr供給が促進され、緻密かつ高濃度のCrを含む酸化物膜が形成したと考えれば、窒素添加鋼の優れた耐酸化性を説明可能である。

以上のように、クリープ強度の向上には分散強化されたフェライトの量を増加させることが効果的であるが、一方で耐酸化性と靱性を確保するためにはマルテンサイト組織が含まれる必要がある。

4 窒素添加鋼の転位密度とクリープ変形挙動の関係

窒素添加鋼で転位密度が高くなる理由は明らかになっていないが、以下に述べるように、転位密度が高いことは窒素添加鋼のクリープ変形挙動にも影響を及ぼしていると考えられる。図12はいずれも全面マルテンサイト組織を有する窒素添加鋼 (HN9) と炭素添加鋼 (FN9C) の最小ひずみ速度の応力依存性である。700℃ -80 MPaから130 MPaの範囲において、FN9Cの応力指数は約10であり、従来のフェライト系耐熱鋼と同程度の値であるが、HN9では約3と小さい値に

表2 窒素添加鋼と炭素添加鋼の転位密度

試料	転位密度 [10^{14} m^{-2}]
HN9	3.9
FN9C	1.6
FN9C (低温焼戻し)	7.1

なっている。この応力指数の違いのために低応力側では両者の最小ひずみ速度の差が小さくなる。HN9はW系Laves相で強化された窒素添加鋼であるが、VNで強化されたHN5やCr₂Nで強化されたHN7の応力指数も3から5程度となることが確認されており、分散粒子の種類によらず全面マルテンサイト組織の窒素添加鋼では比較的小さな応力指数となる傾向がある。ただし、焼戻し温度を通常の780℃から700℃に低下させたFN9C (低温焼戻し) では応力指数が約3となり、窒素添加鋼と同程度の値となった。表2に示したFN9C (低温焼戻し) の転位密度を見てわかるように、焼戻し温度が低くなったことでこの材料の転位密度は大幅に増加している。このことから、応力指数の大きさは転位密度と関係性があり、窒素添加鋼の応力指数が従来鋼やFN9Cと比較して小さいのは、窒素添加に伴う高い転位密度に起因したものだと考えられる。転位密度の高低に応じて応力指数が変化する要因については未だ明らかになっておらず、現在研究を進めているところである。

5 おわりに

JST-ALCAプロジェクトでの窒素添加フェライト系耐熱鋼の開発における最大の成果は耐酸化性の劇的な向上である。また、W系Laves相による分散強化と母相のフェライト+マルテンサイト複合組織化はクリープ強度の向上に大きく貢献し、本プロジェクトでの開発鋼であるJN11は、クリープ強度・耐酸化性ともに既存のフェライト系耐熱鋼を凌駕する非常に優れた耐熱鋼である。

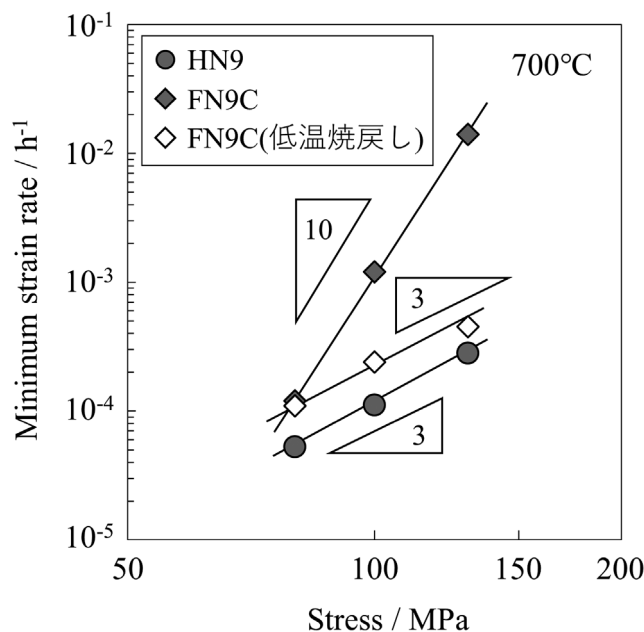


図12 窒素添加鋼の応力指数

一方で、本プロジェクトでは耐熱鋼に求められる諸特性を同時に向上させることの困難さが常に立ちはだかった。同時に、既存のフェライト系耐熱鋼が如何に狭いウィンドウの中で成分・組織設計の最適化を図られたものであるかを痛感した。窒素添加は確かに耐酸化性を劇的に改善するが、これはマルテンサイト組織鋼でのみ有効であり、クリープ強化のためにフェライト+マルテンサイト複合組織にすると耐酸化性だけでなく靱性も低下した。また、開発鋼中で最もクリープ強度に優れた鋼種でも、依然として700℃での目標クリープ強度に対しては大きな隔たりがある。このように、クリープ強度のみに特化したとしても700℃-100 MPa破断時間 10^5 h の目標値を達成することができていない現状において、耐熱鋼開発における真のゲームチェンジングとは高温変形の学理に則っていないマルテンサイト組織からフェライト組織への転換を図りつつ、耐酸化性や靱性を悪化させない方法を確立することにあるのではないだろうか。

謝辞

本研究は、科学技術振興機構が実施する先進低炭素化技術開発 (ALCA) プロジェクト (Grant Number JPMJAL1101) の一環として行われた研究成果である。ここに明記して謝意を表す。なお、加圧ESR法による材料作製には物質・材料研究機構の共同設備を利用した。操業にあたり、岩崎智氏、檜原高明氏、黒田秀治氏にご助力頂いた。また、加圧一方向凝固法による材料作製には日本製鋼所室蘭製作所の設備を利用し、同社の高橋史生氏にご作製頂いた。ここに謝意を表す。また、本研究の一部はJSPS科研費 JP18H01739の助成を受けたものである。ここに明記して謝意を表す。

参考文献

- 1) F.Abe : Engineering, 1 (2015), 211.
- 2) K.Maruyama, K.Sawada and J.Koike : ISIJ Int., 41 (2001), 641.
- 3) F.Abe : Mater. Sci. Eng. A, 387-389 (2004), 565.
- 4) F.Abe : Sci. Technol. Adv. Mater., 9 (2008), 013002.
- 5) F.Masuyama : ISIJ Int., 41 (2001), 612.
- 6) K.Kubushiro, K.Nomura, H.Nakagawa, Y.Ohkuma and K.Muroki : Proc. Int. Conf. on Power Engineering 15, The Japan Society of Mechanical Engineers, Tokyo, (2015), ICOPE-15-1167.
- 7) F.Masuyama, K.Hiromatsu and M.Ohgami : CAMP-ISIJ, 5 (1992), 2040.
- 8) 片田康行 : まてりあ, 45 (2006), 444.
- 9) 高橋史生, 百井義和, 梶川耕司, 山田人久 : 鉄と鋼, 96 (2010), 107.
- 10) NIMS Creep Data Sheet No. 48A, National Institute for Materials Science, Tsukuba, (2012)
- 11) S.Matsubara, T.Yamaguchi and F.Masuyama : ISIJ Int., 58 (2018), 2095.
- 12) G.Song, Z.Sun, L.Li, X.Xu, M.Rawlings, C.H.Liebscher, B.Clausen, J.Poplawsky, D.N.Leonard, S.Huang, Z.Teng, C.T.Liu, M.D.Asta, Y.Gao, D.C.Dunand, G.Ghosh, M.Chen, M.E.Fine and P.K.Liaw : Sci. Rep., 5 (2015), 16327.
- 13) M.Shibuya, Y.Toda, K.Sawada, H.Kushima and K.Kimura : Mater. Sci. Eng. A, 652 (2016), 1.
- 14) Y.Toda, H.Tohyama, H.Kushima, K.Kimura and F.Abe : JSME Int. J., 48 (2005), 125.
- 15) S.Matsubara, T.Yamaguchi and F.Masuyama : ISIJ Int., 58 (2018), 2102.

(2019年4月17日受付)