

連携記事

800°C級発電プラント用鉄系材料の実現に向けた組織設計原理

Microstructure Design Principle of Innovative Super Heat-resistant Steels
Toward 800°C Class A-USC Power Plant

竹山雅夫 東京工業大学 物質理工学院 材料系
Masao Takeyama 教授

1 はじめに

Fe基において800°C /10万時間クリープ破断強度100 MPaを満たす材料など夢物語だ、と知っている専門家は多くいると思う。確かに簡単ではない。ハードルは相当高い。だからと言って「神様からの贈り物」である金属間化合物Ni₃Al-γ'を強化相とする高価なNi基に頼ってしまうのは如何なものであろうか。

筆者がこの研究を始めた動機は、「なぜ金属間化合物を強化相とするオーステナイト系耐熱鋼は存在しないのか?」という十数年前の素朴な疑問からである。金属間化合物を強化相とする唯一の商用鋼はマルエージング鋼である。この鋼は炭素無添加のFe-Ni-Ti-Mo四元系を基本として、高温のA1 (fcc γ-Fe) 相領域から焼入れたマルテンサイトを約500°Cで時効し、A2 (bcc α-Fe) 母相中に2種類の金属間化合物Ni₃TiとFe₂Moを微細均一析出させた超高強度鋼であり、耐熱鋼ではない。本研究のもう一つの興味は、「Feは耐熱材料としてどこまで高温高強度化が可能か?」という点である。ナフサなどの原料を用いて化学製品を製造する熱分解炉には、その反応温度が1000°C近傍であるにも関わらず高炭素含有オーステナイト系耐熱鋼HK40やSCH24が用いられる。その理由は、反応がほぼ常圧で生じるため高い強度を要求されないからである。参考までにこれらの耐熱鋼の800°C /10万時間クリープ破断強度は約20 MPa¹⁾であり、本稿で述べる発電プラント用材料に求められる高温化とは10万時間クリープ破断強度100MPaを満たす許容温度である。

今世紀に入って地球温暖化問題が一層叫ばれ、我国でも温暖化ガス排出量を2030年までに2013年比で26%削減し(14.1億トンから約4億トン削減)、2050年には80%削減するとい

う目標を設定した。その実現のため、総排出量の約3割を占める発電部門において、2030年における我国の電源構成(ベストミックス)、すなわち、石炭火力、LNG火力、原子力、再生可能エネルギーをそれぞれ約25%にするという目標を立てている。しかし、2013年は東日本大震災直後であり、総発電量の9割が火力発電である。また、2018年度版のエネルギー白書によれば、2016年度の我国の総発電量に占める火力の割合は84%である²⁾。したがって、目標達成には、CO₂排出量の高い化石燃料を熱源とする火力の依存度を下げればよい、という戦略が窺える。しかし、東日本大震災前の電源構成と比べると、原子力の割合(震災前は約30%)の下げ分を再生可能エネルギー(震災前は約10%)で補うものとなっており、火力(石炭・石油・LNG)の割合はほとんど変わらない。低炭素化社会を実現する上において、原子力及び自然エネルギーの割合を増やすのは大いに結構である。しかし、資源の乏しい我国が国際競争力を維持するためには、エネルギーの安定供給による経済発展は不可避であり、現在の社会情勢を考えるとそれを原子力に求めるのは厳しいと言わざるを得ない。また、自然環境に左右される再生可能エネルギーは、たとえその目標が達成出来たとしてもエネルギーの安定供給源とはなり得ない。現実を理解していれば誰もが分かることであるが、昨今、世の中は再生可能エネルギー一色に染まっており、火力の重要性を述べると悪の権化のように見られるが、ここでは声を大にして言おう。今後もベースロード電源の主役は間違いなく火力である。だからこそ、発電効率の向上をもたらし、CO₂の排出削減に繋がる発電プラントの高温化は、取り組むべき重要な課題であり、その鍵は材料開発にある。

我国の火力発電技術は世界最高レベルにあり、超々臨界圧(USC)発電プラントの蒸気温度は620°C、発電効率は44%に

達している。USCプラントにおけるボイラー及びタービン材料には高Cr フェライト系及びオーステナイト系耐熱鋼が用いられる。また、我国では、さらなる高効率化を実現すべく蒸気温度を700℃とする先進超々臨界圧火力発電 (A-USC) プラントの実現に向けた材料開発および要素技術開発が実施されてきた^{3,4)}。その許容温度を満たす材料として開発されたのは、主にγ'相を強化相とするNi 基合金である。同じfcc母相を有するにも関わらず、オーステナイト系耐熱鋼の許容温度が低いのは、相安定性に乏しい炭化物を強化相に用いているからであり、仮に強化相を熱力学的に安定な金属間化合物に出来れば、許容温度700℃以上の優れた材料になる可能性がある。そのような考えのもと、著者は当初700℃級発電プラント用としてこれまで誰も行って来なかった金属間化合物強化型オーステナイト系耐熱鋼の組織設計指導原理の構築、クリープ特性評価およびその強化機構に関する研究を行ってきたが⁵⁻¹¹⁾、その優れた高温クリープ強度から800℃級も不可能ではないとの指針を得て、本研究に取り組んでいる¹²⁻¹⁵⁾。以下では、著者がこれまで寄稿した「西山記念技術講座」^{6,15)}や「ふえらむ」¹⁴⁾等その他の文献と重複する内容もあるが、それらも参考にして本稿を読んで頂きたい。

2 状態図からみる耐熱鋼・耐熱合金

なぜ金属間化合物を強化相とするオーステナイト系耐熱鋼はこれまで開発されなかったのか。その解は複雑な構造を有するTCP (Topologically Close-packed) 相の生成にある。図1にFe-Cr-Ni三元系の等温断面図上にNbを含む主要な耐熱鋼および耐熱合金の組成をプロットして示す。オーステナイト系耐熱鋼はFe-18Cr-8Ni (wt%) を基本組成とし、M₂₃C₆あるいはMC炭化物 (Mは遷移金属元素) を強化相とする鋼であり、ほとんどの組成がγ/γ+α相境界線近傍に位置する。一方、Ni基合金はNi-20Crを基本組成とし、fcc母相中に整合析出するNi₃Al-γ'やNi₃Nb-γ''などのGCP (Geometrically Close-packed) 相を強化相とする合金である。ここで、両合金

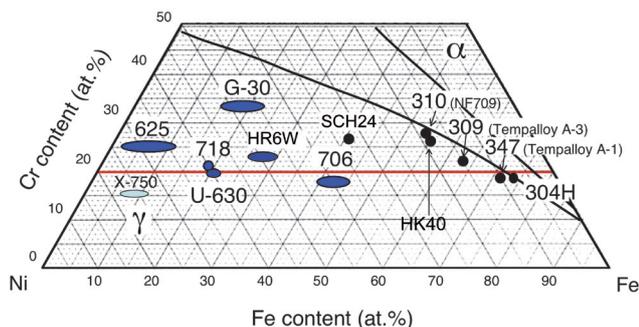


図1 Fe-Cr-Ni三元系等温断面図上にプロットした既存のオーステナイト系耐熱鋼 (●) および主にNbを含むNi基合金 (HR6Wを除く) の組成

系はCrをほぼ20 wt% (18-19 at%) 含むため、20 at% Cr等濃度線に沿って図1を見ると、FeとNiの比がほぼ等しい (Ni/Fe=1) Alloy 706からSUS347の間の組成領域には商用合金が存在しない。これは、この領域においてTCP相であるFe₂M Laves相やFeCr-σ相が生成するためである。これらTCP相は硬くて脆く、粒界に塊状に生成するため、機械的性質を劣化させる有害相と見なされており、これまではこの相の生成を抑制するような合金設計がなされてきた。すなわち、α-Fe安定化元素のAlおよびMを強化相 (GCP相) の構成元素とするNi基合金は、γ母相の安定性向上のためNi量を増やす必要がある。Alloy 706は、Alに比べてα安定化能の弱いNbを構成元素とするγ''を強化相としているため、Laves相が生成しない限界までFe濃度を高めた合金といえる。

一方、オーステナイト系耐熱鋼は前述したように、その組成は、γ/γ+α相境界線近傍にあり、炭化物を強化相としている。これは、炭素がγ-Fe安定化元素であること、また、炭化物M₂₃C₆の早期の析出を利用した時効硬化能により短時間側での強度を持たせるためである。しかし、この炭化物は非平衡相であり、使用中に別の炭化物に変化し、さらには長時間時効後にLavesやσ相といったTCP相の生成を促す¹⁶⁾。この硬くて脆いTCP相の生成がオーステナイト系耐熱鋼の長時間側クリープ強度の低さの主因と見なされている。しかし、この説明は一見理に適っているように思えるが、時間軸が入っていない。硬くて脆いのが理由ならば炭化物も強化相にはなり得ない。したがって、劣化の原因はTCP相そのものにあるのではなく、時効に伴い時々刻々と変化する組織の不安定性にあると考えるべきである。言い換えれば、TCP相は長時間側で生成する平衡相であり、これらの相を時効初期から析出させて強化相として利用すれば、組織変化は抑制され、高温強度も向上すると考えることができる。後述するが、Laves相は機械的性質を劣化させるどころか延性を低下させずに長時間クリープ強度を向上させる重要な強化相である。

3 金属間化合物強化型オーステナイト系耐熱鋼 (ALS) の組織設計

金属間化合物Laves相を強化相とするオーステナイト系耐熱鋼 (以後、この種の鋼をALS: Austenitic Laves Steelと呼ぶ) の組織設計を行うにあたっては、強化相としてFe₂M Laves (TCP) 相に加えてNi₃M (GCP) 相も用いる必要がある。前者は、その複雑な結晶構造 (C14) であるが故に、高温で弱化学子となる粒界への析出を意図し、一方、後者は、粒内への整合析出による時効硬化能を意図する。

モデル鋼の選定は、まず、Fe-Ni-M三元系におけるγ-Fe + Fe₂M + Ni₃M三相間の相平衡とその温度に伴う変化を実験に

より決定し、次に、それを計算によって再現するための熱力学データベース (DB) を構築する。その後、この知見を既存のFe-Cr-Ni三元系状態図DBと統合し、Fe-Ni-Cr-M四元系の使用温度(700°C~800°C)における平衡状態図を計算により求める⁷⁾。

図2は、Fe-Cr-Ni-Nb四元系においてCr濃度を20 at.%に固定し、且つ、Nb濃度を2および3 at.%とした時の、Ni添加に伴う相領域の変化を示す計算状態図である^{7,17)}。ここで、MにNbを選択したのは、二元系Fe₂Nb Laves相が融点(1641°C)まで安定であり、組成幅を有し、高温域においてγ相と平衡するため、Fe₂M Laves相の中で最も合金設計の自由度の高い相と見なせるためである⁶⁾。同図よりγ-Fe+Fe₂Nb(ε)+Ni₃Nb(δ)三相共存領域はNi量30-38 at.%、温度650°C~900°Cにおいて温度上昇に伴い高Ni濃度側に拡大して存在する。この結果に基づき、鍛造性の観点から高温でγ単相となり、使用温度において両相ともに適切な体積率(同じ過飽和度)を有し、且つ、Ni量をできるだけ低減させることを考慮して、700°Cおよび800°C級ALS基本モデル鋼としてそれぞれFe-20Cr-30Ni-2NbおよびFe-20Cr-35Ni-2.5Nb(at.%)を提案した。なお、この研究を始めた当初、もともとFe₂M Laves相を避けた合金設計が行われていたためか、Fe-Ni-Nb三元系の相平衡に関する報告は全く無く、自ら行う他になかったことを付記しておく。

図3に、これらの基本モデル鋼のTTT図を示す¹⁷⁾。いずれの鋼においてもまず粒界にFe₂Nb Laves相が析出し、その後、粒内に準安定相であるNi₃Nb-γ"相(D0₂₂)が析出する。しかし、そのγ"相は時効に伴い安定相であるNi₃Nb-δ相(D0₃)へと変態する。また、Laves相のノーズは鋼種によらず約1000°C、また、γ"相のノーズは700°C級および800°C級にてそれぞれ約700°Cおよび750°Cにあり、その析出の開始は800°C級で約1オーダー早い。なお、700°C級の鋼は800°Cにてγ"相は析出しませんが、800°C級ではγ"およびδ相ともに析出する。また、図4に、両鋼の時効材の組織を示す。いず

れの鋼においても粒界には粒状のLaves相が、また、粒内にはVOIDマンステッテン状にδ相が微細に存在する。この形態は、先立って粒内に微細に析出したサブミクロンサイズのディスク状のγ"相がδ相へと変態するためである。すなわち、両鋼は同じ組織形成過程を経たほぼ同様の組織を示す。

さて、ここで考慮すべき点は、粒界および粒内に析出するTCP相およびGCP相を如何に制御するかである。後述するが、ALSの優れたクリープ強度はLaves相の粒界被覆率($\bar{\rho}$)と密接に関連する。TCPおよびGCP相はいずれもNbを構成元素とする金属間化合物であるため、Nbの全過飽和度を粒界TCP相の析出に対する過飽和度と粒内GCP相の析出に対する過飽和度に分離する必要がある¹⁷⁾。また、TCP相およびGCP相の析出制御には合金元素Mの添加も有効である。その際、考慮すべきは、NbとM元素のTCPおよびGCP相間の分配係数である¹⁸⁾。ここではその詳細は省略するが、例えば、あるM元素がTCP相のみに分配されれば、TCP相の析出の過飽和度はその元素の添加により制御でき、 $\bar{\rho}$ の制御が可能となる。図5にその一例を示す。BEI(a)から、このALSは800°C長時間時効後に粒状のTCP相と板状のGCP相が存在するが、M元素はTCP相のみに分配することが分かる。

以上、状態図をベースにした合金設計および速度論をベースにした析出制御により、世界でも類のない金属間化合物強化型オーステナイト系耐熱鋼の設計を行った。そこで、以下

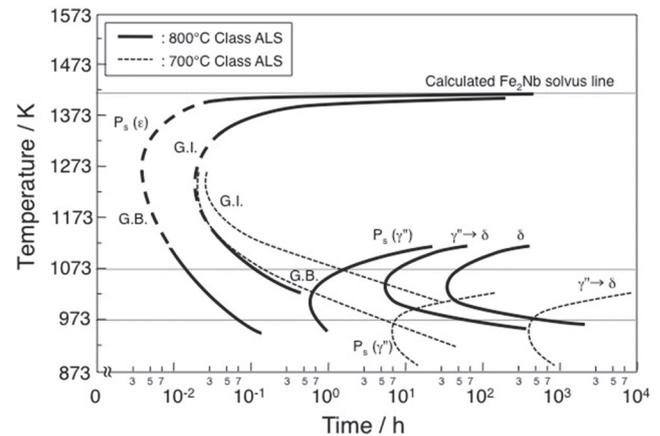


図3 700°C級及び800°C級として提案したモデル鋼 ALS の TTT 図

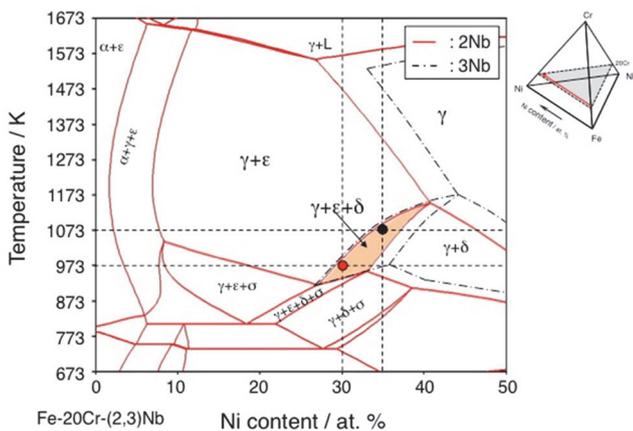


図2 Fe-20Cr-2Nb, -3NbのNi添加に伴う相領域の変化を示す計算状態図(ε: Fe₂Nb(TCP)相, δ: Ni₃Nb(GCP)相)

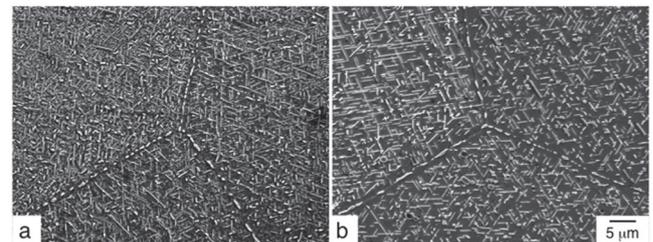


図4 700°C級(a)及び800°C級(b)ALSモデル鋼の時効材の組織:(a)700°C/3600h,(b)800°C/240h

では、このALSのクリープ強度特性について述べる。

4 ALSのクリープ特性

図6に、700℃級および800℃級として提案したALSのクリープ破断強度を、既存のオーステナイト系耐熱鋼 (TP347) およびA-USCの候補材のNi基合金と共に示す^{9,10,13,14}。ALS700はFe-Cr-Ni-Nb四元系のモデル鋼であるが、このモデル鋼ですらそのクリープ破断強度はTP347を大きく上回る。また、それにM元素を添加して $\bar{\rho}$ を高めた鋼 (ALS700 Modified) はA-USCの目標値を僅かに上回る。なお、200MPaでの試験は、この鋼の耐力以上の応力となり、その破断強度は高めになる。また、800℃にて試験をしたALS800はNi基合金IN617に匹敵する強度を有する。また、この鋼にあるM元素を添加すると、現在試験中であるが、A-USC用の有力な候補材N263に迫る強度を示すことが分かってきた。以上、本鋼は、Fe基の中では群を抜いて強く、Ni基合金IN617に匹敵するクリープ破断強度を有し、800℃においても、まだ目標には及ばないが、優れたクリープ強度を有する可能性のある材料である。

この800℃級の鋼の研究を始めた切掛けは、700℃級で提案した鋼の長時間寿命予測の研究からである。700℃級の寿命推定は、本来ならば100MPaで試験をすればよいのだが、そ

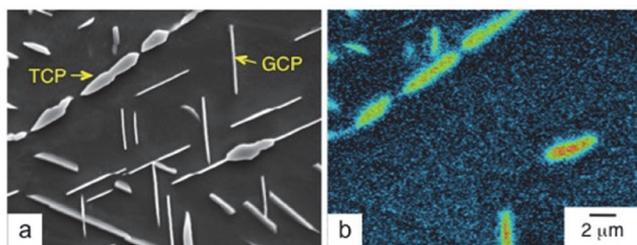


図5 M元素を添加したFe-Cr-Ni-Nb ALSの長時間時効後の (a) BEI 及び (b) M元素の面分析

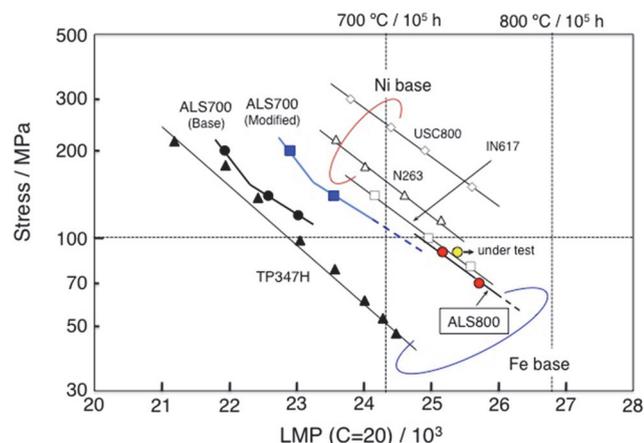


図6 700℃級及び800℃級 ALS 鋼のクリープ破断強度

れでは少なくとも数年かかり、それに関わる学生が卒業できなくなってしまう。かといって、温度加速試験もできない。その理由は、図2に示したように、例えば800℃で試験をする^とで $\gamma + \text{Fe}_2\text{Nb}$ 二相域となり、全く違う組織になるからである。そんなデータを用いてLMPプロットをしても意味がない。すなわち、析出強化型の材料の寿命推定に温度加速試験は利用できない。しかし、700℃級ALSの700℃での組織を800℃で組織設計できれば、そのクリープデータは寿命予測に利用できる。そのように設計した鋼が800℃級のALSである。図6を見ると、700℃と800℃で試験をした結果はLMPプロット上ではほぼ一本の直線に乗る。ここから推定したALS鋼の許容温度は約720℃であり、700℃級のA-USCの条件は十分満たしている。なお、本鋼は水蒸気雰囲気でのクリープ試験も行っているが、そのクリープ強度は大気中と変わらず、耐水蒸気酸化特性にも優れ、粒界Laves相は粒界酸化を抑制する効果も有する¹⁹⁻²¹。

この鋼の優れた長時間クリープ破断強度はTCP相の粒界への優先析出による「粒界析出強化」(Grain Boundary Precipitation Strengthening: GBPS)に起因する^{6,8,10-15,22}。この強化機構およびGBPSの示唆するところについては、参考文献の14, 15を参照頂ければと思う。ただし、このGBPSについてここで一つだけ述べるとすれば、粒界被覆によるクリープ速度の減少、すなわち、クリープ抵抗の増加は、教科書に書かれているような「粒界すべりの抑制」に起因するものではない、ことだけは明確に述べておきたい。高温でのクリープ変形は、粒界析出相の有無によらず、粒界近傍で優先的に生じる。すなわち、図7 (a) に示すマントル領域にて生じる。したがって、粒界析出強化とは、(b) に示すように、粒界がLaves相で覆われることにより、粒内を運動してきた転位がそこで堆積し、且つ、転位の上昇運動の源となる粒界からの空孔の供給が減少するため、転位の再配列によるサブグレインの形成が抑制される、すなわち、マントル領域で転位の運動が抑制されるためである²²、と考えるべきである。

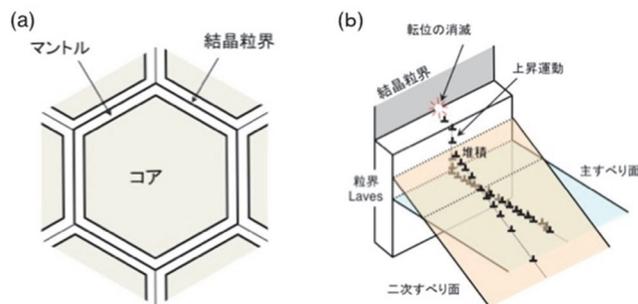


図7 粒界析出強化 (GBPS) の考え方: (a) 結晶粒におけるコアとマントル、(b) 粒界Laves相によるマントル領域での変形抑制機構

5 おわりに

冒頭で、Ni基合金の強化相であるNi₃Al- γ' 相を「神様からの贈り物」と述べたが、Feこそが「神様からの贈り物」である。本稿では、小職がこれまで行ってきた鉄の耐熱材料としての可能性について、金属間化合物相の利用と関連付けて述べたが、この研究を進めるにあたって、ワクワクするような、また、頭を悩ませるような結果が多々得られている。TCP相は有害相ではなく、有望な強化相となり得ることもそうである。また、「粒界析出強化」が長時間クリープ強度を向上させる重要な強化法であるという認識もかなり広まっている。Ni基超合金の分野では欧米に一日の長があるのは否定しないが、相変わらず γ' 相に頼っているようではbreakthroughは難しい。数十年前に書かれたテキストが必ずしも正しいとは限らず、先入観に捕われない新たな発想が必要である。

今世界が直面するエネルギー問題、環境問題の解決に向けて、金属材料の高温・高強度化への期待と要求は今後一層増すことになろう。例えば、1GW (100万kW) の石炭火力発電プラントにおいて現状の発電効率をたった1%向上させるだけでCO₂排出量は年間120kt削減できる。したがって、将来的にも総発電量の25%を占める石炭火力の高効率化をもたらす耐熱材料の高温高強度化は重要且つ喫緊の課題である。我国の高温材料設計に対する考え方およびそれを形作るプロセス技術は世界最高水準にあり、これは、新たな発想に基づいた基礎研究を行える土壌が我々にはあるからだと思う。

最近では計算を利用した材料創成が盛んであるが、材料特性は組織に強く依存するため、その背後には、平衡論、速度論という学問の理解が必要不可欠である。特に高温材料は、時々刻々と組織が変化するため、時間軸も考慮する必要がある。計算材料科学が過度にもてはやされブラックボックス化が進むと、その背後にある学問の衰退を招くことになり兼ねない。金属組織学、強度学、という金属学に基づいた基礎研究の積み重ねと実験による検証は必ず必要である。

耐熱材料は息の長い材料であると同時に、実用化に到るまでには信頼あるデータの蓄積が不可欠であり、時間もかかる。しかし、学問としても社会への貢献にしても、大変面白い分野であり、まだやるべきことが多々ある。若い方々には是非この分野に参入し、大いなる活躍を期待している。

謝辞

本稿で述べた研究成果の一部は、先端的低炭素化技術開発 (ALCA) における研究課題「革新的800℃級火力発電プラント用超耐熱鋼の設計原理」(H22-H27) および、実用化技術プロジェクト「革新的800℃級超耐熱鋼の設計要素技術」

(H27-R1)、科学技術振興機構 (JST) の支援によるものであることを付記し、謝意を表します。

参考文献

- 1) 物質・材料研究機構：クリープデータシート, No.M-8 (2009).
- 2) エネルギー白書2018, 経産省資源エネルギー庁, (2018)
- 3) 福田雅文：学振123委研究報告, 56 (2015) 3, 229.
- 4) 仙波潤之：第237・238回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, (2019), 103.
- 5) M.Takeyama：Kinzoku, 76 (2007), 734.
- 6) 竹山雅夫：第194・195回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, (2008), 1.
- 7) 長谷部優作, 橋本清, 竹山雅夫：日本金属学会誌, 75 (2011), 265.
- 8) I.Tarigan, K.Kurata, N.Takata, T.Matsuo and M.Takeyama：Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 1295 (2011), 317.
- 9) 竹山雅夫：電気製鋼, 83 (2012), 1.
- 10) 鉄鋼便覧 第5版, 第3巻 材料の組織と特性, 日本鉄鋼協会, (2014), 403.
- 11) N.Kanno, K.Yoshimura, N.Takata, I.Tarigan and M.Takeyama：Mater. Sci. Eng. A, 662 (2016), 551.
- 12) 先端的低炭素化技術開発 (ALCA), 実用技術化プロジェクト「低CO₂排出型次世代火力発電用新規耐熱材料の開発」, 革新的800℃級超耐熱鋼の設計要素技術 (竹山雅夫), 科学技術振興機構 (JST), https://www.jst.go.jp/alca/kadai/prj_03.html#h22_01
- 13) 竹山雅夫：まてりあ, 56 (2017) 3, 145.
- 14) 竹山雅夫：ふえらむ, 23 (2018) 8, 414.
- 15) 竹山雅夫：第237・238回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, (2019), 53.
- 16) 物質・材料機構クリープデータシート, No.M-1 (1999), No.M-2 (2003), No.M-3 (2004)
- 17) F.Gao：博士論文 (東京工業大学), (2017)
- 18) H.Li：博士論文 (東京工業大学), (2018)
- 19) 味噌作裕, I.Tarigan, 木村亮広, 高田尚記, 上田光敏, 丸山俊夫, 竹山雅夫：鉄と鋼, 100 (2014), 1158.
- 20) Lyta, M.Ueda, K.Kawamura, M.Takeyama and T.Maruyama：Mater. Trans., 54 (2013), 2276.
- 21) 上田光敏, 勝目翔太, 竹山雅夫：学振123委研究報告, 57 (2016) 3, 302.
- 22) I.Tarigan：博士論文 (東京工業大学), (2013)

(2019年6月25日受付)