

名誉会員からのメッセージ

高Crフェライト系耐熱鋼におけるボロンの有効活用

Effective Utilization of Boron in High-Cr Ferritic Heat-Resistant Steels



物質・材料研究機構
名誉研究員

阿部富士雄

1 はじめに

ボロン (B) は、微量でも鉄鋼材料の焼き入れ性や機械的性質を向上させるので、古くから多くの材料で使用されており、ボロンの挙動解明に関する研究が数多く行われてきた¹⁾。

高温で長時間使用される耐熱鋼に関しては、高橋ら²⁾はボロン濃度を0, 0.012, 0.028, 0.037%と変えた火力発電蒸気タービン用10.5Cr-1.5Mo-0.2V-0.2Nb-0.025N (mass %) 鋼について、550~700℃におけるクリープ破断強度を調べ、600℃より高温ではボロン濃度の増大とともに長時間クリープ破断強度が増大することを見出し、その理由として、クリープ試験中の炭化物の凝集粗大化がボロンによって抑制されることを指摘した。一方、ボロンを添加するとクリープ破断延性は長時間で非常に低い値を示した。

ボイラ系大径厚肉鋼管の主蒸気管や管寄せ用高Crフェライト系耐熱鋼では、1970年代に米国で開発されたGr.91 (9Cr-1Mo-0.2V-0.05Nb-0.05N) は蒸気温度約600℃のプラントで使用されているが、その後、我が国でMo濃度を減じW濃度を高め、10~30 ppmのボロンを添加してクリープ破断強度を高めたGr.92 (9Cr-0.5Mo-1.8W-0.2V-0.05Nb-0.05N) およびGr.122 (11Cr-0.4Mo-2W-1Cu-0.2V-0.05Nb-0.05N) が開発された³⁾。この2鋼種も、クリープ破断延性は長時間で非常に低くなる⁴⁾。

石炭火力発電は、今後、太陽光発電など再生可能エネルギーの変動性を補う調整電源としての役割が増すため⁵⁾、起動-停止の多い運転モードとなり、厚肉の大型構造物ではクリープ疲労損傷が懸念されている。クリープ疲労寿命はクリープ破断延性と相関がある⁶⁾。

耐熱鋼中のボロンの挙動が明らかになれば、クリープ強度のみならずクリープ破断延性の面からも、ボロンの有効活用による材料特性向上が期待できる。

2 高温におけるボロンナイトライド (BN) の生成

焼きならし-焼戻熱処理を施した9Cr-3W系鋼 (9Cr-3W-3Co-0.2V-0.05Nb, 144ppmB-650ppmN) には大きさ数 μm のボロンナイトライド (BN) が多数観察された⁷⁾。図1に延性破面に観察された多数のBNを示す。介在物は、通常、延性破面のディンプルの底や内壁に存在するので、試料を室温で延性破断させた後、破面をSEMで観察しEDS分析によりBNと同定した。Gr.92やGr.122においても、大きさ数 μm のBNが多数観察された⁸⁾。

図2に、9~12Cr鋼の焼きならし温度1050~1150℃にお

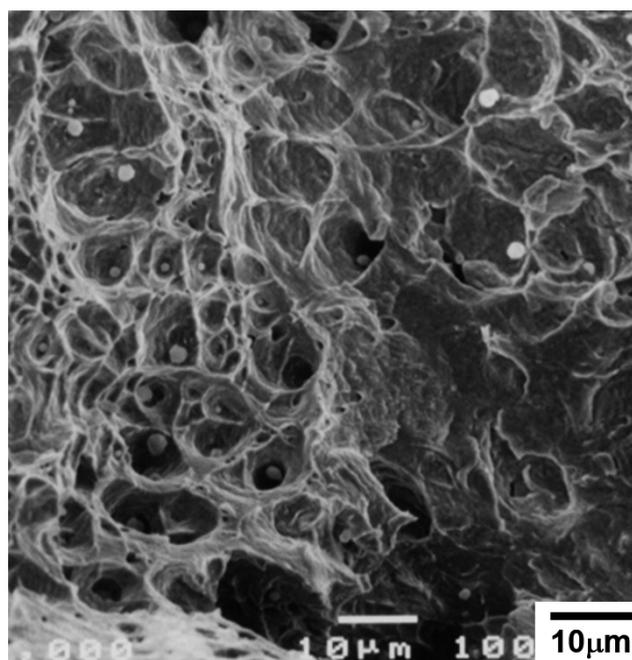


図1 焼きならし-焼戻熱処理を施した9Cr-3W系鋼 (144ppm B-650ppm N) の延性破面に観察された多数のBN粒子

けるオーステナイト固溶体と(固溶体+BN)との相境界、144ppm B, 650ppm Nを含有する9Cr鋼(図1の試料)および20ppm B, 500ppm N含有鋼(Gr.92, Gr.122相当)のBN生成による固溶体中ボロン、窒素濃度の変化を示す。両鋼とも、BN生成後の固溶ボロン濃度は約3ppmで、添加したボロンの大部分はBNとなる。

9~12Cr鋼の焼きならし温度1050~1150℃におけるBNの溶解度積は

$$\log [\%B] = -2.45 \log [\%N] - 6.81 \dots\dots\dots (1)$$

と表される⁸⁾。ここで、[%B]および[%N]は固溶ボロンおよび固溶窒素の濃度(mass%)である。ボロン濃度が140ppmの場合、窒素は95ppmまでしか固溶しない。

3 クリープ中のボロンの挙動

Horiuchiら⁹⁾は、BNの生成を抑制するため窒素無添加で、数10~140ppm程度のボロンを9Cr鋼に添加すると、ボロン濃度が高くなるにつれ650℃で長時間クリープ破断強度は増大し長寿命化すること、ボロンは旧オーステナイト結晶粒界(以後、粒界)およびその近傍のM₂₃C₆炭化物に濃縮することを見出した。全伸びや断面減少率といった破断延性もボロン添加によって向上し⁹⁾、クリープ疲労寿命も向上する⁶⁾。また、溶接継手熱影響部で脆性的に破断する、いわゆるタイプ4破壊による溶接継手のクリープ寿命低下もボロン添加によって抑制される¹⁰⁾。

微細組織は、焼戻熱処理後はボロン濃度によらず粒界一粒内とも微細なM₂₃C₆が分布するラスマルテンサイト組織を呈する⁹⁾。650℃でのクリープ中に、粒界およびその近傍でM₂₃C₆の凝集粗大化が顕著であるが、ボロン濃度が高くなるにつれ凝集粗大化は抑制されていく⁹⁾。クリープ中に組織回復は粒界から粒内に向かって拡がっていくが、ボロンを添加すると粒界およびその近傍で微細なM₂₃C₆が組織回復の障害物として作用し、ラスマルテンサイト組織が長時間まで維持されるため、クリープ寿命、クリープ破断強度が増大する。また、粒界近傍で局所的、優先的に進行するクリープ変形が抑制され、変形が粒界近傍一粒内にわたってより均一になるため、破断延性が向上すると考えられる。なお、熱処理前後で大きさ数μmのWボライドが観察されたが、数及び量ともごく僅かであった⁹⁾。

ボロンと窒素を複合添加すると、窒素濃度が低く焼きならし熱処理中にBNが生成しない場合は、上述のボロンによるM₂₃C₆の凝集粗大化抑制と窒素添加によるMX炭窒化物(M=V, Nb, X=C, N)の析出強化により長時間クリープ破断強度の増大は顕著である¹¹⁾。しかし、ボロン、窒素濃度が高いと、焼きならし熱処理中にBNが生成して固溶ボロン濃度が非常に低下するため、M₂₃C₆の凝集粗大化抑制の効果が低下するだけでなく、BNは長時間でクリープ破断延性を非常に低下させる^{7,11)}。長時間試験条件では、BNと母相との界面にクリープポイドが生成し易い^{12,13)}。また、タイプ4破壊による溶接継手のクリープ寿命低下も顕著となる¹⁰⁾。

図3に、ボロン濃度は132ppmおよび144ppmとほぼ同じであるが、窒素濃度を15ppmおよび650ppmと大きく変えた2種類の9Cr-3W系鋼(9Cr-3W-3Co-0.2V-0.05Nb)について、650℃で数千時間クリープ破断試験した後の試験片ねじ部におけるM₂₃C₆中のボロン濃度とそのM₂₃C₆の粒界からの距離との関係を示す¹⁴⁾。ボロンの分析は電界放射型オージェ電子分光による。窒素濃度が15ppmと低い場合、焼きならし温度でボロンは母相に固溶しBNは生成しない。その後の焼戻中やクリープ試験中に、ボロンは粒界およびその近傍のM₂₃C₆に濃縮する。添加した132massppmボロンは0.073at% (図3の破線)に相当し低濃度であるが、ボロンのM₂₃C₆への濃縮は粒界偏析とともに進行するので、粒界およびその近傍でM₂₃C₆中のボロン濃度は非常に高くなる。粒界およびその近傍のM₂₃C₆へのボロンの濃縮は、AP-FIM¹⁵⁾やSIMS¹⁶⁾でも認められた。一方、窒素濃度が650ppmの場合、焼きならし温度で多数のBNが生成し、固溶ボロン濃度が非常に低下するため(図2)、粒界およびその近傍のM₂₃C₆へのボロン濃縮はわずかとなる。最近、Sekidoら¹⁷⁾は、BNが生成しない9Cr-2.8W系鋼(130ppmB, 80ppmN)において、焼きならし温度(1100℃)でボロンが粒界偏析すること

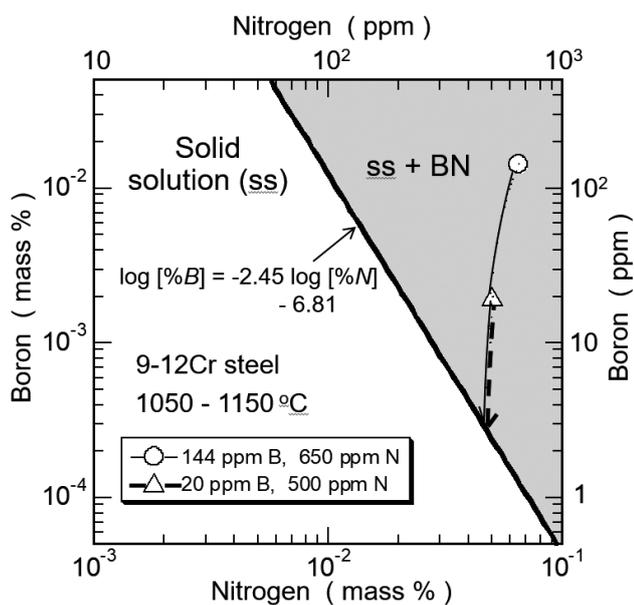


図2 9~12Cr鋼の1050~1150℃におけるオーステナイト固溶体と(固溶体+BN)との相境界およびBN生成による固溶体中ボロン、窒素濃度の変化

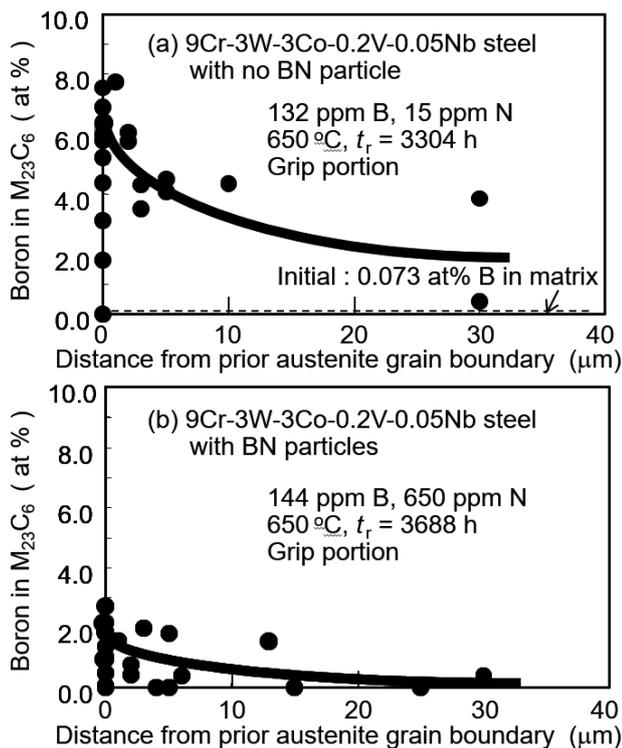


図3 650 °Cで数千時間クリープ試験した9Cr-3W系鋼の $M_{23}C_6$ 炭化物中ボロン濃度と結晶粒界からの距離との関係

をNano-SIMSで観察した。ボロンによる $M_{23}C_6$ の凝集粗大化抑制の機構¹⁸⁾は本稿では割愛する。

4 BNの生成を抑制した新合金設計

BN生成を抑制し、ボロンによる $M_{23}C_6$ の凝集粗大化抑制と微細なMXによる析出強化を基に合金設計したMARBN (Martensitic 9Cr steel strengthened by Boron and MX Nitride) はベース組成が9Cr-3W-3Co-0.2V-0.05Nbで、ボロン濃度は130 ppm、窒素濃度は80 ppmである^{19,20)}。MARBNはGr.92と比較して母材のクリープ破断強度が高い上に、溶接継手のクリープ寿命低下もほとんど見られない。MARBNはボイラ用に合金設計されたが、タービンロータに应用するためMn, Si濃度を下げるとともに熱処理条件を修正し、大型ロータ製造性や長時間クリープ破断強度に優れた材料も開発された²¹⁾。

MARBN以降、650 °C級ボイラ用材料として数種の9~12Cr鋼が開発された²²⁾。これらの材料名と化学成分は、SAVE12AD (9Cr-2.9W-3Co-VNbTaNd, 100ppmB-100ppmN)²³⁾、G115 (9Cr-2.8W-3.0Co-1Cu-VNbCe, 150ppmB-80ppmN)²⁴⁾、SuperVM12 (11Cr-0.5Mo-2.8W-1.8Co-VNb, 140ppmB-110ppmN)²⁵⁾である。図4に、ボイラ用およびタービン用9~12Cr鋼のボロン、窒素濃度を白抜き印および黒塗り印で示

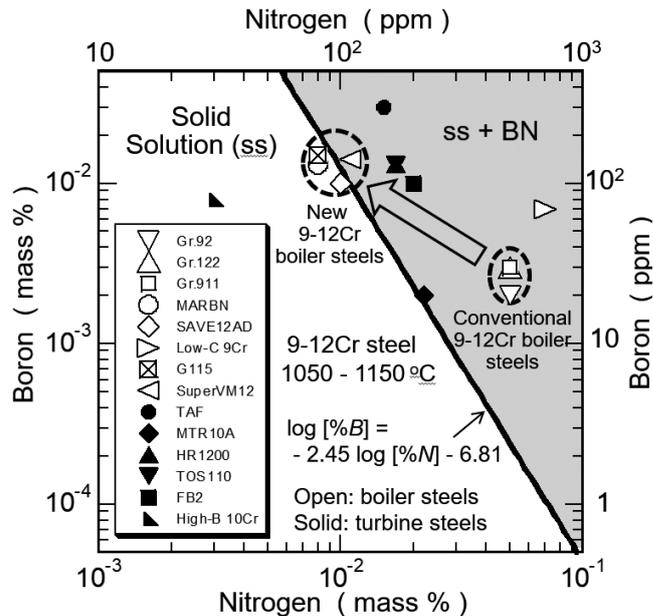


図4 9-12Cr鋼の1050~1150 °Cにおけるオーステナイト固溶体と(固溶体 + BN)との相境界、ボイラ用およびタービン用9-12Cr鋼のボロン、窒素濃度

す²²⁾。ボイラ用従来鋼Gr.92, Gr.122, Gr.911は10~30ppm Bと約500ppm Nが添加されているため、焼きならし温度で多数のBNが生成する。これに対し、上述の新開発ボイラ用鋼ではボロン、窒素とも100ppm程度で、MARBNと同様にBN生成が抑制され、添加したボロン全てが材料特性向上に有効に働くと考えられる。

タービン用鋼の多くはボイラ用従来鋼Gr.92, Gr.122, Gr.911よりも窒素濃度が低いが、それでも1050~1150 °CでBNが生成する(固溶体+BN)領域にある。我が国で開発されたTAF, MTR10A, HR1200, TOS110のボロン、窒素濃度は角屋ら²⁶⁾が取りまとめた成分表の値を用いた。FB2 (9Cr-1.5Mo系, 100ppmB-200ppmN)²⁷⁾はヨーロッパのCOSTプロジェクトで開発され、High-B 10Cr (80ppmB-30ppmN)²⁸⁾は最近ロシアで研究されている。

5 終わりに

ボロンも窒素も耐熱鋼の特性を向上させる有益な元素であるが、両者を複合添加するとBNが生成し易い。BNが生成すると、特性向上に有益な固溶ボロン濃度が低下するだけでなく、BNと母相との界面にクリープボイドが生成し易い。最近開発されたボイラ用9~12Cr鋼は、BNの生成を抑制するボロン、窒素濃度となっているので、ボロンの有効活用により従来鋼より特性が向上し、プラントの発電効率向上、CO₂排出削減に寄与することが期待される。

参考文献

- 1) 平田浩, 村上俊夫, 長谷部光弘, 高木周作, 細谷佳弘, 徳永辰也, 原卓也, 為広博: 新版 鉄鋼材料と合金元素, 第4章B, 日本鉄鋼協会編, (2015), 327.
- 2) 高橋紀雄, 藤田利夫, 山田武海: 鉄と鋼, 61 (1975), 2263.
- 3) 阿部富士雄: ふえらむ, 11 (2006) 197.
- 4) F.Abe: Materials at High Temperatures, 38 (2021), 197.
- 5) エネルギー基本計画, 経済産業省, 令和3年10月
https://www.enecho.meti.go.jp/category/others/basic_plan/pdf/20211022_01.pdf
- 6) M. Kimura, K. Kobayashi and K. Yamaguchi: Mater. Sci. Res. Int., 9 (2003) 50.
- 7) F.Abe, M. Tabuchi, S. Tsukamoto and Y. Liu: Proc. of 7th EPRI Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, ASM International, (2013), 1127.
- 8) 櫻谷和之, 岡田浩一, 阿部富士雄: 鉄と鋼, 90 (2004), 819.
- 9) T. Horiuchi, M. Igarashi and F. Abe: ISIJ Int., 42 (2002), S67.
- 10) 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), 162.
- 11) H. Semba and F. Abe: Energy Materials, 1 (2006), 238.
- 12) Y. Gu, G. D. Wes, R. C. Thomson and J. D. Parker: Proc. of 7th Intern. Conf. on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, ASM International (2013), 596.
- 13) F. Abe, T. Ohba, H. Miyazaki, Y. Toda and M. Tabuchi: Materials at High Temperatures, 36 (2019), 368.
- 14) F. Abe, H. Semba and T. Sakuraya: Materials Science Forum, 539-543 (2007), 2982.
- 15) F. Liu, D. H. R. Fors, A. Golpayegani, H.-O. Andrén and G. Wahnström: Metall. Mater. Trans. A, 43 (2012), 4053.
- 16) S. Suzuki, R. Shishido, T. Tanaka and F. Abe: ISIJ Int., 54 (2014), 885.
- 17) N. Sekido, T. Hatta, K. Maruyama, K. Yoshimi and M. Yonemura: Proc. of Joint EPRI-123HIMAT Intern. Conf. on Advances in High Tempe. Mater., ASM International, (2019), 156.
- 18) F. Abe, M. Tabuchi and S. Tsukamoto: Energy Materials, 4 (2012), 166.
- 19) F. Abe, M. Tabuchi, H. Semba, M. Igarashi, M. Yoshizawa, N. Komai and A. Fujita: Proc. of 5th International Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, ASM International, (2007), CD-ROM.
- 20) 阿部富士雄: ふえらむ, 17 (2012), 560.
- 21) M. Mikami, T. Miyata, M. Tabuchi and F. Abe: Proc. of 8th International Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, ASM International, (2016), 791.
- 22) F. Abe, M. Tabuchi and S. Tsukamoto: Materials at High Temperatures, 38 (2021), 306.
- 23) T. Hamaguchi, H. Okada, H. Semba, H. Hirata, A. Iseda and M. Yoshizawa: Proc. of 1st Intern. Conf. on Advanced Technology for Sustainable and Reliable Power Engineering (123HiMAT-2015), ASM International, (2015), 114.
- 24) Z. D. Liu, H. Bao, Z. Chen, S. Xu, H. Zhao, P. Yan and Q. Wang: Proc. 8th Intern. Conf. on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, ASM International, (2016), 101.
- 25) M. Subanovic, J. Piron, M. Jarrar, A. Gauss and A. Schneider: Proc. 44th MPA-Seminar, University of Stuttgart, Germany, (2018), CD-ROM.
- 26) 角屋好邦, 山本隆一, 今野晋也, 今井潔: 第5版 鉄鋼便覧, 第3巻 材料の組織と特性, 日本鉄鋼協会編, (2014), 425.
- 27) T.-U. Kern, K.-H. Mayer, B. Donth, G. Zeiler and A. Di Gianfrancesco: Proc. of 9th Liège Conference on Materials for Advanced Power Engineering, University of Liège, Belgium, (2010), 29.
- 28) R. Mishnev, N. Dudova and R. Kaibyshev: Proc. 8th Intern. Conf. on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, ASM International, (2016), 1069.

(2022年6月24日受付)