

石炭火力発電用高強度 γ 系耐熱鋼の開発に関する研究 — 高温強度と靱性におよぼす窒素の影響 —

Development of High-strength Heat Resistant Steel for Advanced Coal-fired Power Plant
— Effect of Nitrogen on Creep Rupture Strength and Toughness After Aging —

庄 篤史*

Atsushi Sho

Synopsis: Creep-rupture tests and Charpy impact test after long-term thermal aging were performed for three austenitic heat-resistant steels of which compositions were Fe-25%Ni-23.5%Cr-1%Mo-6%W-(0.11 to 0.27)%N-0.05%Ti-0.2%V-0.25%Nb-0.004%B in wt% to reveal the influence of nitrogen content on the properties required for boiler tubes. Creep-rupture strengths of all the steels at 700°C for 6000 h were higher than 155MPa. The material which showed the highest strength at 700°C for 6000 h was the 0.21% nitrogen steel. Nitrogen in the steels contributes to increasing the strength and the effect of nitrogen became clearer as the load stress was increased. It is supposed that nitro-nitrogen inhibits sigma-phase precipitation strengthening while it increases the effect of solid solution strengthening. On the other hand, the Charpy impact value of all steels after aging at 700°C for 1000 h became smaller than 10 J/cm². Nitrogen in the steels did not have notable influence on the toughness after aging because precipitates of M₂₃C₆ and a tungsten-rich phase formed along grain-boundaries were two causes of degraded the toughness.

Key words: coal-fired power plant; austenitic heat resistant steel; nitrogen; High temperature strength; creep rupture strength; toughness.

1. 緒言

近年、中国やインドなどの新興国と呼ばれる国々の経済の急速な発展にともなって、世界規模で電力需要が増大している。一方で世界的に二酸化炭素の排出量削減が求められている。世界各国の主力の電力源である石炭焼き火力発電設備は二酸化炭素の最も大きな排出源の一つであるため、当該設備からの排出量削減が強く求められている。二酸化炭素の排出量削減には蒸気条件の高温・高圧化による発電効率の向上が有効であり、現在、主蒸気条件を600°C - 25MPaから700°C - 35MPaまで引き上げることを目標とした先進型超々臨界圧石炭火力発電 (A-USC) の開発が進められている^{1,2)}。これが実現すれば、発電の送電端効率が現状の42%から最高48%まで向上するものと見積もられている。このような状況から、今後着実に蒸気条件の高温・高圧化が進んでゆくものと見られる。

上で示した高効率発電を実現するために優れた高温強度を有する耐熱材料の開発が求められている³⁾。この中の一つに700°C - 10万時間におけるクリープ破断強度が

100MPa以上となるオーステナイト系耐熱鋼がある。Ni基耐熱合金ではすでに目標強度を満足できているものの、非常に高価な材料であるので耐熱鋼による達成が期待されている。さらにこの耐熱鋼には高温で長期間使用した後も良好な靱性を維持していることが求められている。具体的には30J/cm²以上のシャルピー衝撃値の維持が必要とされている⁴⁾。

本開発では、これまでに開発された高強度オーステナイト系耐熱鋼と耐熱合金の基本組成⁵⁻⁷⁾を鑑みて、高温強度と時効後靱性に影響を及ぼす窒素に注目した。一般的にオーステナイト系耐熱鋼において窒素は、固溶強化・析出強化因子として働き、クリープ破断強度を改善させる元素として知られている^{5,8)}。しかし、MoあるいはW添加鋼に窒素を添加した場合、窒化物を析出させて靱性が低下するとの知見⁹⁾があり、窒素は必ずしも一義的に良い影響をもたらす元素とは限らない。そこで本報告では開発の一步としてオーステナイト系耐熱鋼のクリープ破断強度と時効後靱性におよぼす窒素の影響を報告する。

* 技術企画管理部 高合金鋼グループ、博士 (工学)

Table 1. Chemical compositions of investigated steels (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	V	W	Nb	B	N
0.27N	0.03	0.5	1.8	0.003	0.003	24.8	23.3	1.0	<0.001	0.05	0.20	5.9	0.25	0.004	0.27
0.21N	0.03	0.5	1.6	0.002	0.003	24.4	23.8	1.0	<0.001	0.03	0.23	6.0	0.24	0.004	0.21
0.11N	0.02	0.5	1.6	0.001	0.003	24.8	23.5	1.0	<0.001	0.05	0.19	6.0	0.25	0.004	0.11

2. 実験方法

2.1 試料作製

Table 1に供試材の化学成分を示す。過去に開発されて実績のある高強度オーステナイト系耐熱鋼と耐熱合金の多くは、Mo、W、Ti、Nb、V、BおよびNが添加されている^{10,11)}。本研究では特に強度が高い耐熱鋼と耐熱合金の化学組成⁵⁻⁷⁾を鑑み、基本組成をFe-25%Ni-23.5%Cr-1%Mo-6%W-0.05%Ti-0.2%V-0.25%Nb-0.004%Bとして窒素を0.11%から0.27%まで変化させた三種類の材料で窒素の影響を観た。真空誘導溶解炉で100kgインゴットを溶製し、外径20mmの丸棒に熱間鍛造後、1250℃で0.5h加熱保持後水冷の条件で固溶化熱処理したものを実験の素材とした。

2.2 力学試験

2.2.1 高温引張試験

JIS G 0567で規定されている直径6mm（標点距離30mm、機械加工仕上げ）の試験片をJIS G 0567にしたがって室温、700℃および800℃で試験した。

2.2.2 クリープ破断試験

JIS Z 2271で規定されている直径6mm（標点距離30mm、機械加工仕上げ）の試験片をJIS Z 2271にしたがって700℃、と800℃で試験した。試験応力は各温度でそれぞれ、150~400MPaと90~290MPaとした。破断材の硬さ変化はクリープ破断強度の変化に一致するので、700℃の破断試験片の平行部（破面から長手方向に10mm離れた標点間内の部位）と試験応力の影響を受けなつかみ部（以下「ねじ部」）の断面のピッカース硬さを測定した。

2.2.3 時効衝撃試験

固溶化熱処理した試験片をさらに700℃で10~10000hの熱処理を施し、JIS Z 2242で規定されている幅10mmで2mm-Vノッチの形状に機械加工したのち、室温でシャルピー衝撃試験を行った。

2.2.4 相平衡計算

析出物の生成やマトリクス内の固溶元素濃度の低下はクリープ破断特性と時効衝撃特性に大きな影響を及ぼすので、熱力学的平衡計算ソフト（Thermo-Calc、データベ-

ス TCFE6）でTable 1に示した化学成分の700℃におけるマトリクス組成、析出相および相量を求め、組織観察結果と一致するか確認した。

2.2.5 組織観察

固溶化熱処理した試験片をさらに700℃と800℃で1000hの熱処理を施したのち透過電子顕微鏡（TEM）観察した。10%過塩素酸-メタノール溶液を用いたTwin-jet式電解研磨あるいは集束イオンビーム（FIB）加工にて薄膜試料を作り、日立製作所製のHF-2000、加速電圧200kVで観察した。時効熱処理によってできた析出物の組成をエネルギー分散型X線分光法（EDS）で定量分析し、同時に析出物の電子線回折を行って結晶構造の同定を試みた。

また破断材断面の組織観察を行った。700℃のクリープ破断試験片の破面から10mm離れた平行部と破面近傍のクラック発生部について観察した。平行部は電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）での観察と同時にEDSにて析出物を定量分析した。破面近傍のクラック発生部は、鏡面研磨した断面を20%硫酸水溶液で電解エッチングしたのちに光学顕微鏡にて観察した。

最後にシャルピー衝撃値の低下原因を特定するために、0.27N鋼-700℃時効した試験後の破面を走査電子顕微鏡（SEM）で観察した。

3. 結果および考察

3.1 高温引張強さにおよぼす窒素量の影響

Fig.1に室温、700℃と800℃における0.2%耐力と引張強さにおよぼす窒素量の影響を示す。図に示すとおり、窒素は常温・高温における耐力と引張強さの向上に作用する。しかし耐力と引張強さにおよぼす窒素量の効果は温度によって異なる。室温と700℃では、窒素量の増加に対してほぼ線形的に強度が向上しているのに対し、800℃では0.21%以上窒素を含有させても向上が認められなかった。

3.2 クリープ破断特性におよぼす窒素量の影響

Fig.2に700℃と800℃における供試材のクリープ応力と破断時間の関係を示す。さらにFig.2の関係を内挿して求めた700℃と800℃のクリープ破断強度におよぼす窒素量の影響をFig.3に示す。窒素はクリープ破断強度の向上に作用し、特に破断時間が短い高応力域で効果が大きい。

しかし800℃では0.21%以上で窒素の効果が認められなかった。この結果は前節の高温引張試験結果に一致する。

また破断時間の延長に対しても窒素の効果は徐々に小さくなっている。700℃で見れば、3000hまでは窒素量の増加にともなって強度が上昇するが、6000hになると

0.27N鋼、0.21N鋼および0.11N鋼の破断強度はそれぞれ173MPa、176MPaおよび157MPaとなり中間組成の0.21N鋼の強度が最高値となった。すなわち低応力長時間破断条件では、0.21%以上の窒素は強度を低下させる要因であった。また800℃-1000hでも同じ傾向となった。

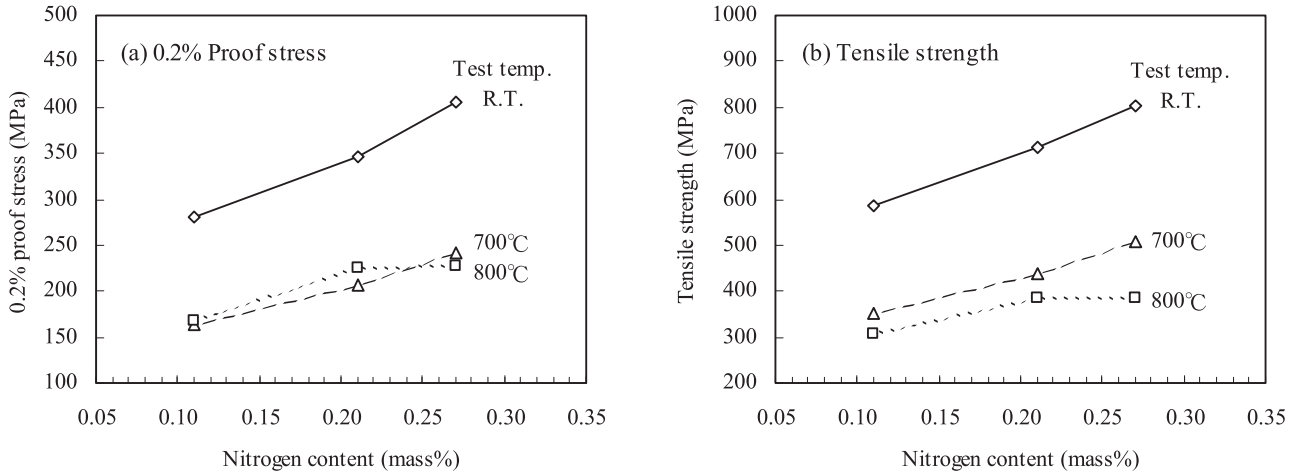


Fig.1. Effect of nitrogen content on 0.2% proof stress (a) and tensile strength (b) at room temperature, 700 °C and 800 °C.

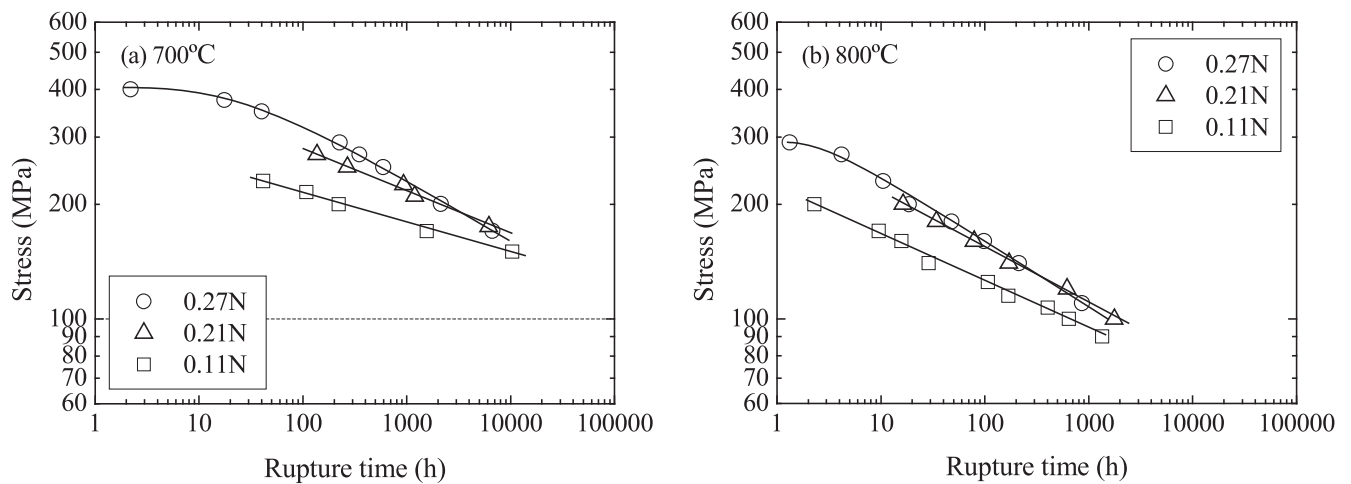


Fig.2. Relationship between stress and rupture time of investigated steels at 700 °C (a) and 800 °C (b).

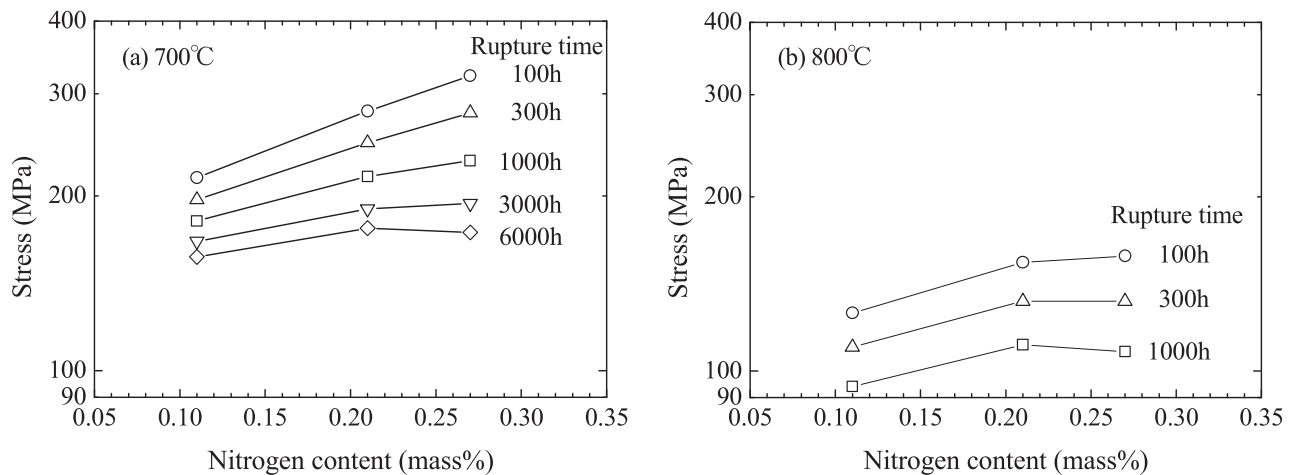
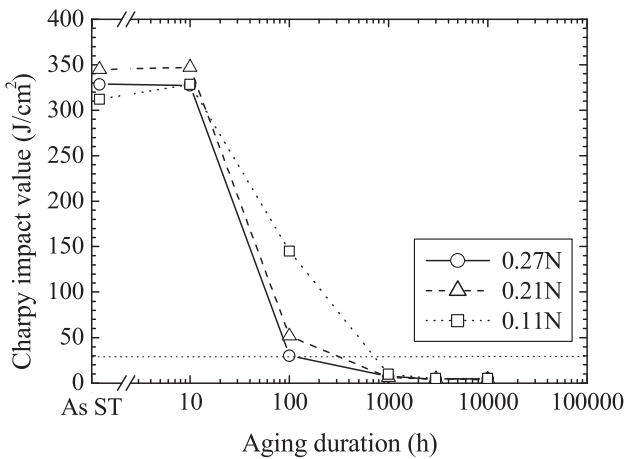


Fig.3. Effect of nitrogen content on creep rupture strength at 700 °C (a) and 800 °C (b).



* As ST: As solution-treated at 1250 °C for 0.5 h and then water quenched.

Fig.4. Chronological change of Charpy impact value by thermal aging at 700 °C.

以上から、クリーブ破断強度におよぼす窒素量の効果は0.11%から0.21%までの低濃度域で顕著であって、より高濃度域になると効果が減少することが明らかとなった。

3.3 時効衝撃特性におよぼす窒素量の影響

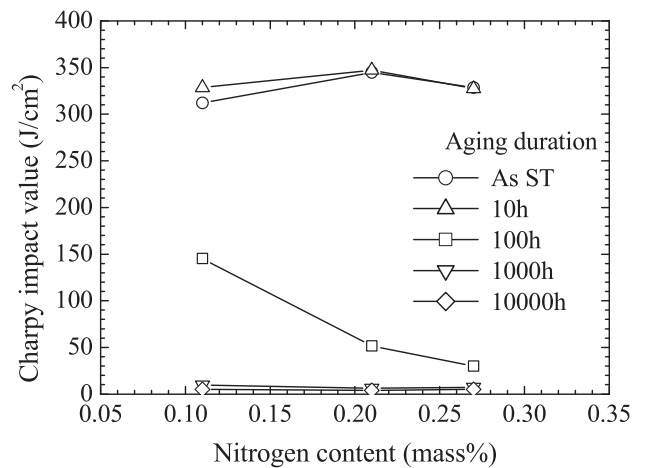
700°Cで時効熱処理したときの衝撃値と時効時間の関係をFig.4に示す。窒素量に関わらずいずれの供試材でも10hを超えると衝撃値が著しく低下した。時効時間が1000hになると、0.27N鋼、0.21N鋼および0.11N鋼の衝撃値はそれぞれ7、6および10J/cm²まで低下し、一般的に求められている30J/cm²の衝撃値をすべての供試材で下回った。

Fig.5に700°C時効材の衝撃値におよぼす窒素量の影響を示す。窒素の影響は時効時間によって変化していた。10h時効までは衝撃値におよぼす窒素量の影響は認められない。100h時効材になると窒素量の増加にともなって衝撃値が単調に低下し、1000hと3000h時効材の衝撃値は窒素量によらずすべて低位となった。

3.4 組織変化におよぼす窒素の影響

3.4.1 Thermo-Calc計算

Fig.6に700°Cにおける計算析出物量におよぼす窒素の影響を示す。Thermo-Calc計算によると700°Cの析出物は σ 相、Laves相、Cr₂N相、Z相およびM₂₃C₆相である。窒素量によらず各析出物の組成はほぼ同じで、重量%で σ 相が41Cr-32Fe-16W-8Ni-3Mo、Laves相が59W-23Fe-15Cr-3Mo-1Ni、Cr₂N相が76Cr-11N-9V-2Mo-1Nb、Z相が35Nb-33Cr-17V-10N-5FeおよびM₂₃C₆相が69Cr-13 Mo-6Fe-6W-5C-1Niであった。オーステナイト母相の組成も窒素量によらずほぼ同じであった。析出する量が最も多い相は σ 相であった。窒素量の増加にともなって σ 相とZ相の析出量は減少し、Cr₂N相とLaves相は増加する



* As ST: As solution-treated at 1250 °C for 0.5 h and then water quenched.

Fig.5. Effect of nitrogen content on toughness after aging at 700 °C.

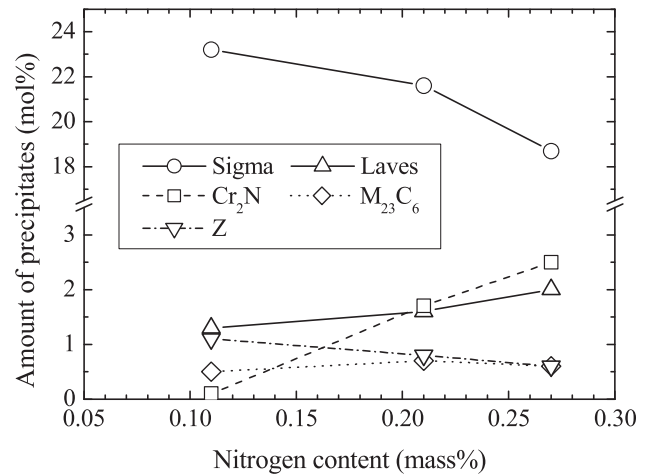


Fig.6. Effect of nitrogen content on amount of equilibrium phases of the investigated steels at 700 °C calculated by Thermo-Calc with TCFE6 database.

傾向にある。

3.4.2 時効材の組織

Fig.7に0.27N鋼と0.11N鋼の700°C-1000h時効材TEM像を示す。0.27N鋼と0.11N鋼とのTEM像に明瞭な違いは見出せない。粒界には両材料にも連結した析出物と粒状の析出物が確認される。前者の連結した析出物は電子線回折にてM₂₃C₆と同定された。一方、後者の粒状の析出物は回折像が得られなかったため同定できなかった。この析出物はタングステンを多く含んでおり、Thermo-Calc計算で求められたLaves相に近い化学組成であった(以下、W-rich相と呼ぶ)。粒内には針状と粒状の析出物があり、ほとんどがW-rich相でまれにM₂₃C₆であることが確認された。700°C時効材において計算された σ 相、Cr₂NおよびZ相は確認できなかった。

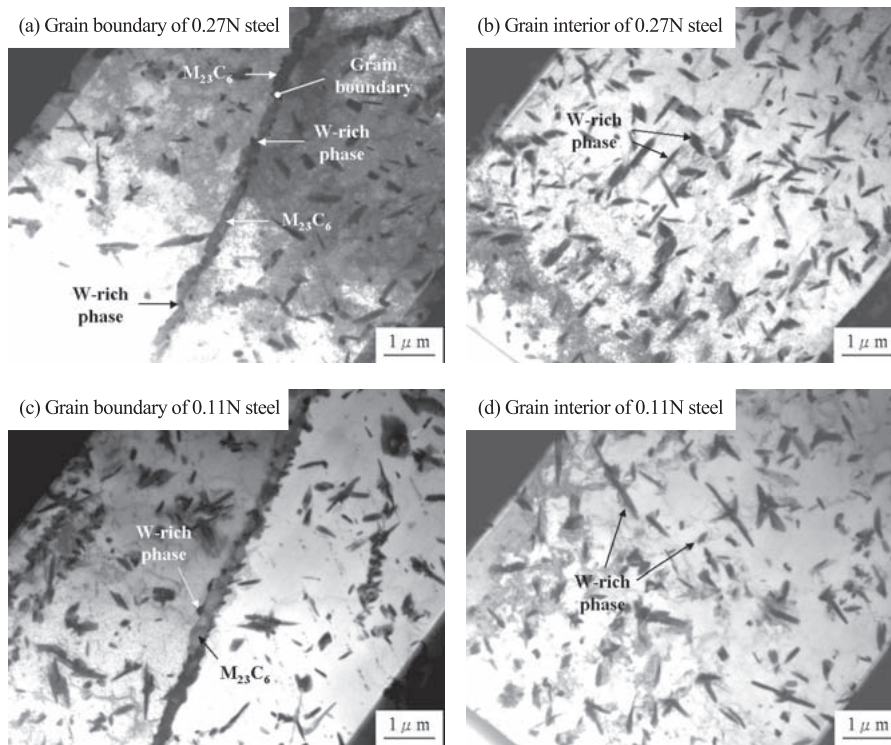


Fig.7. TEM micrographs of the steels aged at 700 °C for 1000 h.
(a) and (b) : 0.27N steel, (c) and (d) : 0.11N steel

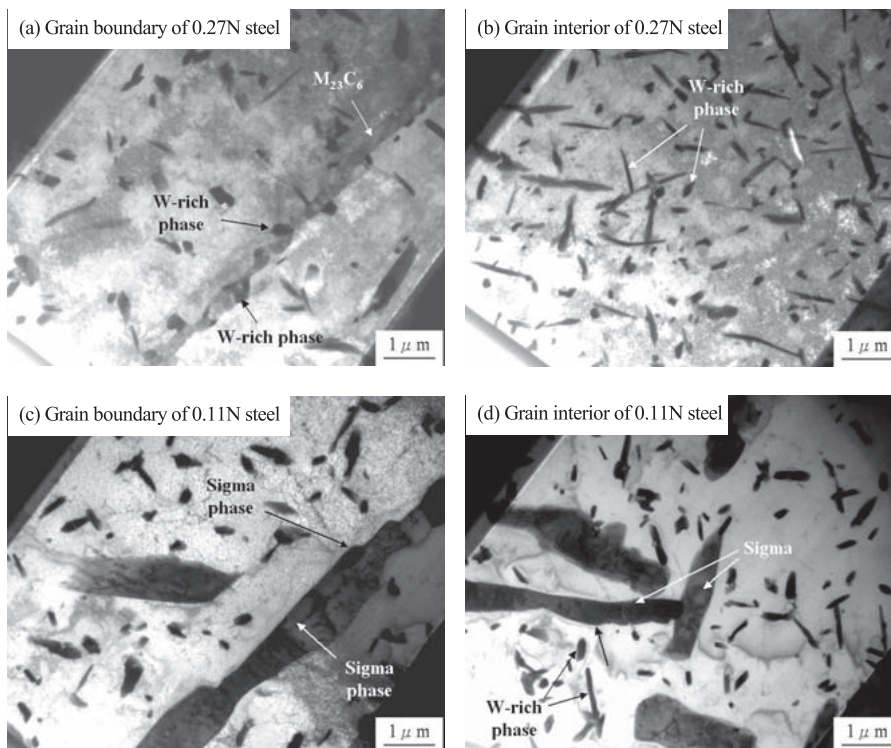


Fig.8. TEM micrographs of the steels aged at 800 °C for 1000 h.
(a) and (b) : 0.27N steel, (c) and (d) : 0.11N steel

Fig.8に0.27N鋼と0.11N鋼の800 °C – 1000h時効材TEM像を示す。700 °C時効材組織とは異なり、窒素量によって差が認められる。0.27N鋼では、粒界 (a) に連続した $M_{23}C_6$ と粒状のW-rich相が、粒内 (b) に針状または

粒状のW-rich相が認められる。これに対し0.11N鋼では、粒界に粗大な σ 相が確認された。このことから、本成分系において窒素は、 σ 相の析出抑制に作用していることがわかった。

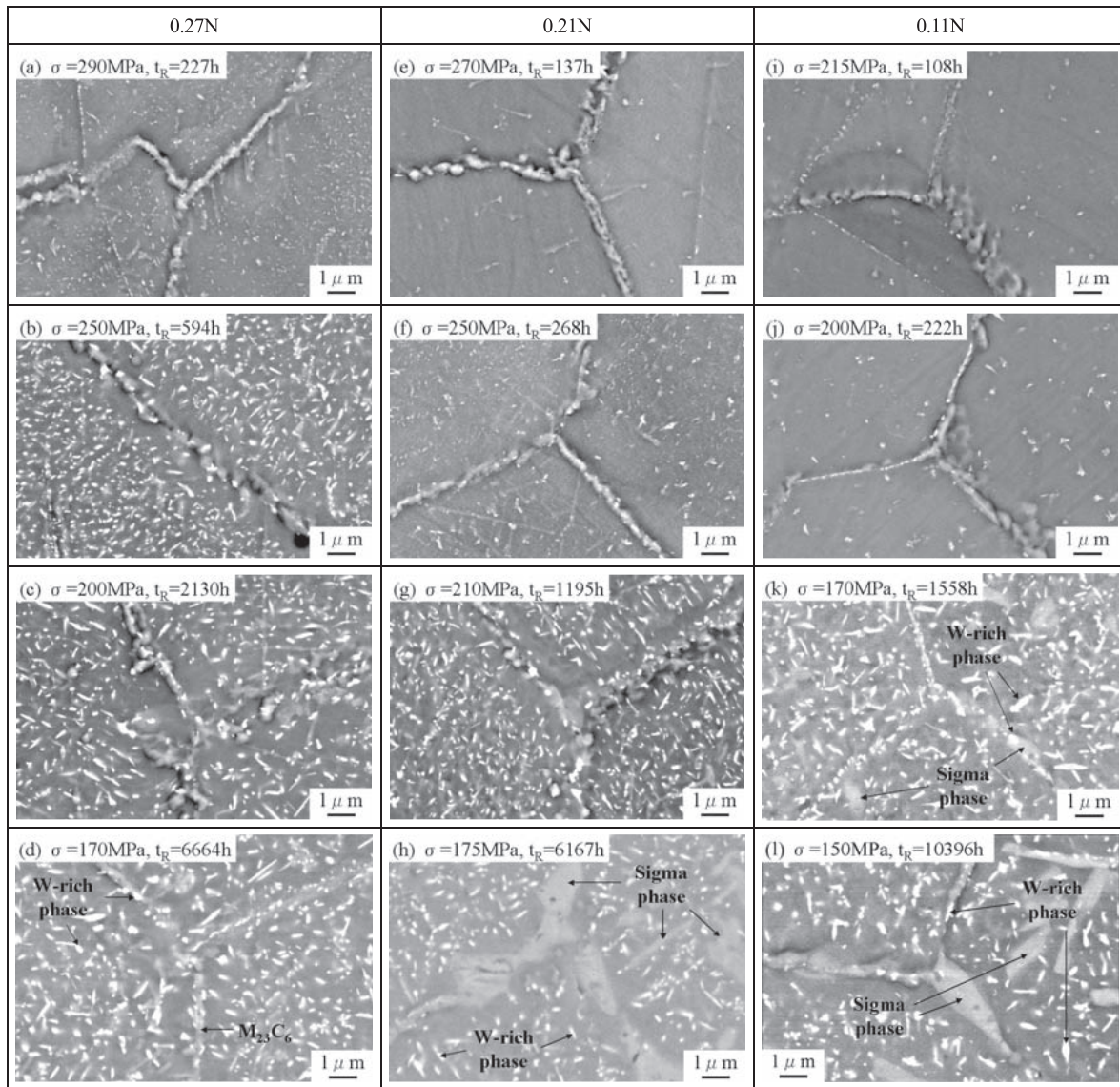


Fig.9. SEM backscattered electron images of the samples taken from gauge section 10 mm away from fracture surface after creep rupture tests at 700 °C.

3.4.3 クリープ破断試験片の組織と硬さ

Fig.9に700°Cで破断した試験片平行部のSEM反射電子像を示す。EDSで分析された析出物相は、Crのみが高いもの、Wが高いもの、およびCrとFeが高いものの三種類に分けられた。時効材TEM像での析出物の形態、化学組成および電子線回折結果から、それぞれ相は $M_{23}C_6$ 相、W-rich相および σ 相と推察された。なお窒化物は観察されなかった。

0.27N鋼では、227h破断材 (a) から6664h破断材 (d) まで粒界には $M_{23}C_6$ 相とW-rich相が、粒内にはW-rich相が観察された。W-rich相は時間経過にともなって粗大化しているが、 σ 相の析出は確認されなかった。0.21N鋼の組織は、1195h破断材 (g) まで0.27N鋼と同様の組織であったが、6167h破断材 (h) になると0.27N鋼とは異なり粒界と粒内に σ 相が認められる。0.11N鋼では1558h破断材 (k) でW-rich相と σ 相が認められ、10396h破断材 (l)

になると σ 相が粗大化していた。以上の結果から、700°Cのクリープ試験中の組織変化において窒素は σ 相の生成を抑制する効果があり、0.21%を超える窒素量のときに大きな効果を示すことがわかった。また、何れの破断材にも窒化物の時効析出が確認されなかったことから、窒素は主に固溶強化によってクリープ破断強度の向上に作用しているものと考えられた。

ここで、3.4.1節のThermo-calcによる700°Cの平衡相計算結果と組織観察結果を比較する。平衡相計算ではすべての供試材に σ 相が認められたのに対し、組織観察では0.27N鋼には σ 相が確認されなかった。このことは、計算結果と観察結果の間にずれがあることを示している。ただし窒素量の増加により σ 相の量が減少する計算結果であったことから、定性的には傾向は一致しているものと考えられる。

Fig.10に700°C破断試験片の破面近傍で観察されたク

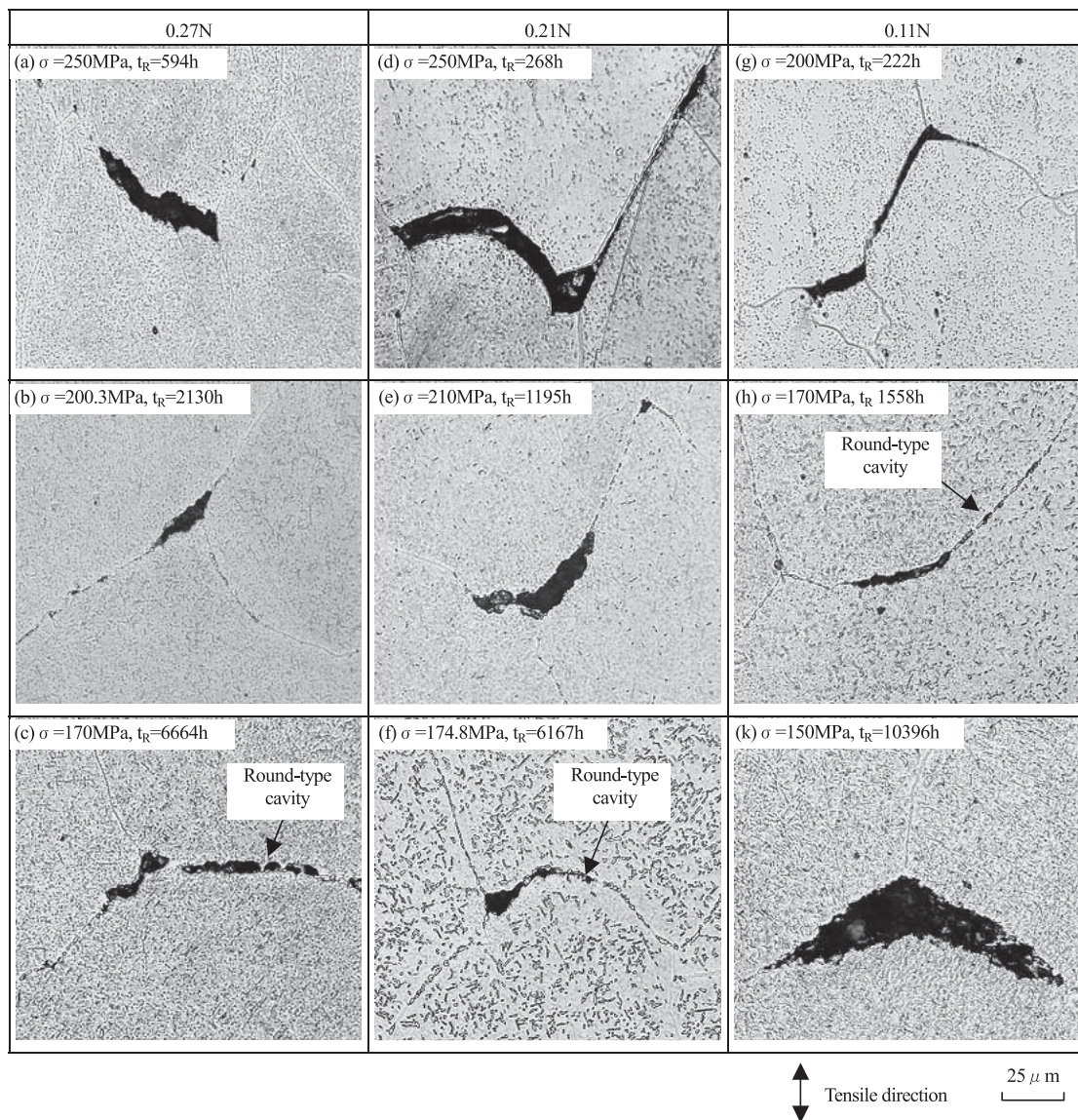


Fig.10. Optical micrographs of the cracks observed in gauge section after creep rupture tests at 700 °C.

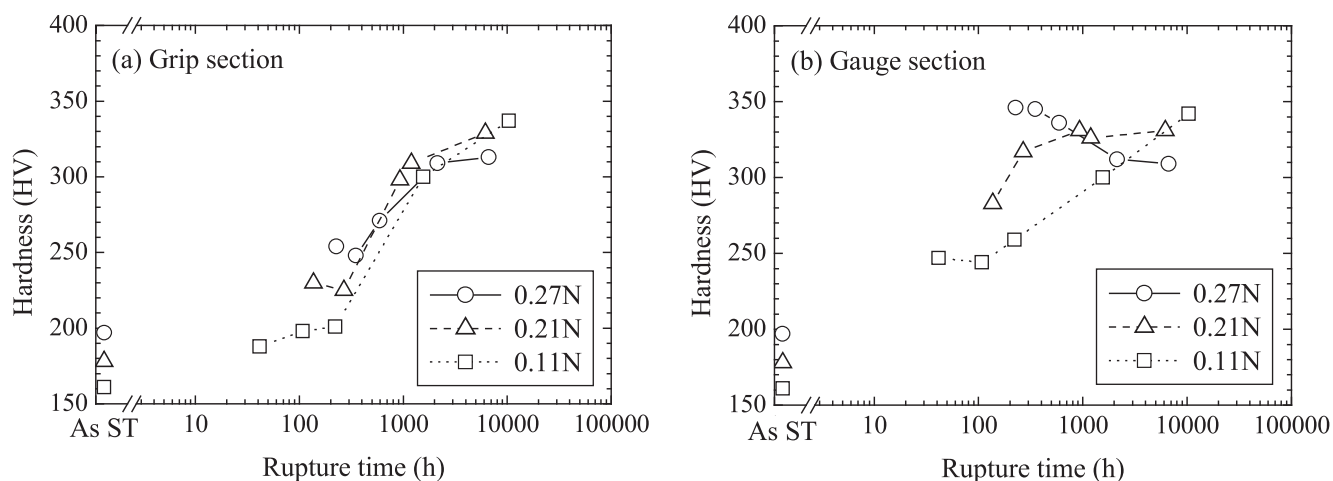
ラックの光学顕微鏡像を示す。鋼種・応力によらず、すべて結晶粒界でクラックが生じている。粒界クラックの形態は高応力と低応力の条件で違いが認められる。Fig.10 (a) ~ (b)、(d) ~ (e) および (g) のように200MPa以上の応力では、粒界三重点を起点とするくさび型のき裂のみが確認される。これに対してFig.10 (c)、(f)、(h) および (k) のように175MPaより低い応力では、くさび型き裂、丸型キャビティあるいはそれらの混合型である。

Fig.11に700°C破断試験片のつかみ部と平行部の硬さを示す。応力の影響を受けないつかみ部の硬さは、すべて約300h以降で大きく上昇し、6000hで310HV以上に達している。Fig.9のSEM像からこれは、 $M_{23}C_6$ 相、W-rich相および σ 相の析出によるものと考えられる。

一方、応力の影響を受けた平行部の硬さ変化は、つかみ部の傾向とは異なっていた。0.21N鋼と0.11N鋼の硬さ変

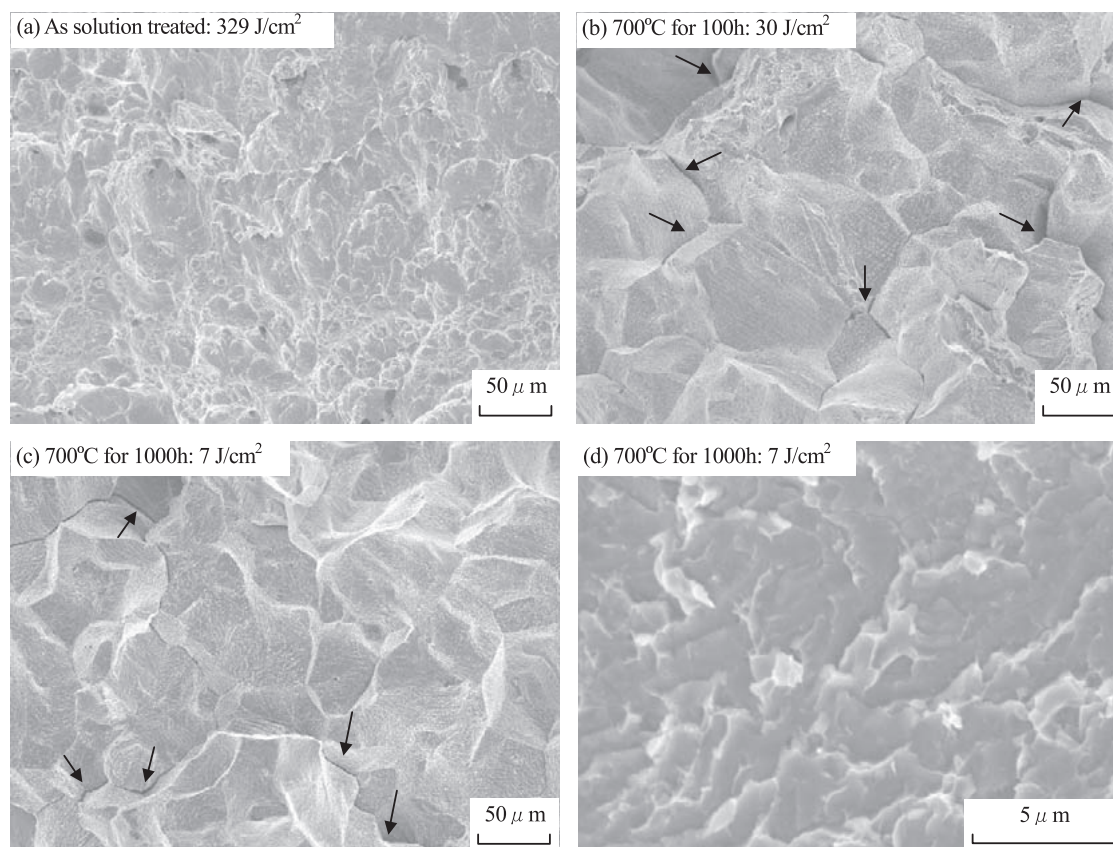
化は上昇傾向であったのに対し、0.27N鋼は350HVから310HVへほぼ単調に低下する変化であった。0.27N鋼の200~300h時点の硬さは応力の影響を受けないねじ部よりも約100HV高い350HVで、しかもねじ部の最高硬さ(313HV)よりも高いことから、0.27N鋼平行部の硬さは応力により発生した転位が析出物の成長によって回復したために単調に低下したものと考えられる。さらにつかみ部とは異なり、6000hにおける0.27N鋼の平行部硬さは他の2鋼種よりも低くなった。これは、Fig.9のSEM像から窒素によって σ 相よる析出硬化が弱められたためと考えられる。

以上の結果から本成分系の窒素は、固溶強化により強度向上に寄与する一方で、 σ 相析出による強化を弱める方向に働いているものと考えられる。その結果、供試材の中で中間組成の0.21N鋼が700°C-6000hで最も高いクリープ破断強度を示したものと考えられる。



* As ST : As solution-treated at 1250 °C for 0.5 h and then water quenched.

Fig.11. Hardness in grip section (a) and at gauge section (b) 10 mm away from the fracture surface after creep rupture tests at 700 °C.



* Arrows in the figures indicate wedge-type cracks.

Fig.12. SEM micrographs of impact fracture surfaces of 0.27N steel as solution-treated (a) and after aging at 700 °C (b, c and d).

3.5 衝撃試験片破面

Fig.12に0.27N鋼の固溶化熱処理材と700°C時効材の衝撃試験片破面のSEM像を示す。高い衝撃値の固溶化熱処理材 (a) は延性を示すディンプル破面である。100h時効材 (b) と1000h時効材 (c) の破面は脆性を示す梨

地肌の粒界破面に変化した。梨地肌の破面をさらに拡大すると (d)、リップのある細かい凹凸が多数確認された。この破面は、Fig.7 (a) で示したとおり0.27N鋼 700°C – 1000h時効材の粒界が $M_{23}C_6$ とW-rich相で覆われていたことから考えると、これらの析出物相と粒界面との延性

の違いで割れが生じ、そのときに粒界界面がわずかに変形して形成されたものと考えられる。

4. 結言

石炭火力発電用高強度 γ 系耐熱鋼の開発に際しクリーブ破断強度と時効後靱性におよぼす窒素の影響を明らかにするため、窒素量の異なるFe-25%Ni-23.5%Cr-1%Mo-6%W-0.05%Ti-0.2%V-0.25%Nb-0.004%Bの化学組成のオーステナイト系耐熱鋼を作製し、以下の結果が得られた。

- (1) 窒素はクリーブ破断強度の向上に作用し、高応力の短時間破断条件でその効果が大きかった。しかし、低応力長時間破断条件では窒素量を高めれば高めるほど大きな効果が得られるというわけではなく、過剰に添加すると逆に効果が小さくなった。この原因は、窒素が固溶強化因子として作用する一方で、 σ 相による析出強化を弱める働きを示すためと判断された。その結果、0.27N鋼、0.21N鋼および0.11N鋼の700℃-6000hにおけるクリーブ破断強度はそれぞれ173MPa、176MPaおよび157MPaとなり、中間組成の0.21N鋼の強度が最も高くなったものと考えられた。
- (2) 供試材の衝撃値はいずれも700℃-1000hの時効で10J/cm²以下となり、求められる30J/cm²を下回った。窒素は100hの時効で悪影響をおよぼしていた。これは窒素が粒界析出に関わっているためと考えられるが、詳細は不明であった。1000h以上では窒素の影響が認められなかった。この原因は、窒素濃度に関わらず1000h以内でM₂₃C₆とW-rich相が粒界を覆うように析出するためと考えられた。

参考文献

- 1) M.Fukuda: Materials for 9th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering, ed. by J. Lecomte-Beckers et al., (2010), 5.
- 2) H.Tschaffon: Materials for 9th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering, ed. by J. Lecomte-Beckers et al., (2010), 20.
- 3) M.Takeyama: *NMS-ISIJ*, 194-195 (2008), 1.
- 4) P.R.Boyles, O.Miyahara, T. Fukui, Y.Minami, M.Igarashi, H.Mimura, A.Iseda, H.Okada, N.Komai, M.Prager, R.Masuyama and S.Yamamoto: WRC Bulletin 517, Dec (2006), 1.
- 5) T.Takahashi, M.Sakakibara, M.Kikuchi, T.Ogawa, S.Araki and T.Fujita: *Tetsu-to-Hagane*, 76 (1990), No.7, 1134.
- 6) T.Ishitsuka and H.Mimura: *JSME International Journal, Series A*, 45 (2002), No.1 110.
- 7) H.Senba, M.Igarashi, Y.Yamadera, A.Iseda and Y.Sawaragi: 私信.
- 8) Y.Sawaragi, H.Teranishi, H.Makiura, M.Miura and M.Kubota: *Sumitomo Metals*, 37 (1985), No.2, 66.
- 9) Y.Sawaragi, H.Teranishi, K.Yoshikawa, H.Makiura and N.Otsuka: 私信.
- 10) 発電用火力設備の技術基準, 社団法人火力原子力発電技術協会, (2008), 166.
- 11) H.Mimura: *NMS-ISIJ*, 171-172 (1999) 97-127.

■ 著者



庄 篤史