

# ナノ析出物設計により高強度耐熱鋼を開発

- 650℃、10万時間のクリープ破断強度 100MPa を世界で初めて突破

平成 15 年 7 月 17 日

独立行政法人物質・材料研究機構

## [ 概 要 ]

独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：岸 輝雄）超鉄鋼研究センターの阿部富士雄ディレクター、種池正樹構造材料特別研究員、材料基盤情報ステーションの澤田浩太研究員は、ナノサイズのバナジウム窒化物を金属組織中に微細分散させ、合金元素添加量を適正化することで、650℃、10万時間相当のクリープ破断強度（注1）が100MPa（メガパスカル：約10kg/mm<sup>2</sup>）を超え、かつ靱（じん）性が良好な高強度フェライト系耐熱鋼（注2）を開発することに成功した。

これまで当機構において開発された耐熱鋼については、650℃、1万時間程度までのクリープ試験において優れたクリープ破断強度を示すことが確認されていたが、火力発電プラントのボイラ系大径厚肉鋼管として実用化するためには、実機使用時間相当である10万時間（約11年5ヶ月）のクリープ破断強度が100MPaを超えること、および室温での靱性が50J（ジュール：衝撃吸収エネルギー）を超えることが必要であり、実用化に向けての課題となっていた。開発した耐熱鋼では添加窒素量を適正にして粗大なクロム窒化物を抑え、バナジウムを微量添加してナノサイズのバナジウム窒化物を金属組織中に分散させて、700℃での加速クリープ試験結果から寿命予測手法により、650℃、10万時間相当のクリープ破断強度100MPaを実現した。さらに靱性を阻害する合金元素の添加量を調整することで、強度上昇に伴う靱性の低下を抑えることができた。

今回の研究成果により世界各国で熾（し）烈な開発研究が行われている650℃の高効率運転でCO<sub>2</sub>を削減できる火力発電プラント用の耐熱鋼の実用化に向け大きな前進となるとともに、耐熱鋼のさらなる高温化の開発研究に対しても新しい道筋を拓くものとして期待される。

この成果は、7月17日付け英国科学誌「ネイチャー」で発表される。

## 1. 研究の背景

近年、世界的に地球温暖化防止に向けてのCO<sub>2</sub>の排出抑制と資源節約の観点から、火力発電プラントのさらなる発電効率の向上がますます強く求められており、タービン入口の蒸気条件が650℃・350気圧である超々臨界圧発電プラント（注3）（図1）の実現が望まれている。

650℃級超々臨界圧発電プラントは、1980年に通商産業省（現在経済産業省）の支援のもとで炉電源開発を中心として計画されたが、高温で長時間使用可能な高強度耐熱鋼が実現していなかったため、現在まで建設されていない。耐熱鋼には様々な特性が要求される

が、最も重要な特性はクリープ破断強度である。特に、これまで 620 前後が使用限界温度であると言われてきたフェライト系耐熱鋼の限界を破り、クリープ破断強度を飛躍的に向上させる材料開発が日米欧で熾烈に進められている。

従来のフェライト系耐熱鋼においては、耐酸化性の確保の点から 9%程度のクロムが添加されている。さらに強化のために炭素と窒素を添加し、炭化物と窒化物の両方を利用して強化を図っている。このような鋼では主にクロム炭化物が分散強化（注4）を担っているが、クロム炭化物は粗大であり（粒径 200～300nm）、また高温では容易に析出物の粗大化（注5）が進み、強度を長時間維持することが難しい。しかし、炭素の添加は強度および靱性の確保のために必要不可欠とされてきたため、フェライト鋼の分散強化効果を飛躍的に向上させるのは難しいと考えられてきた。

これに対し、当機構では、炭素をほぼ無添加として微細な窒化物を強化に利用するという新しい材料設計思想により、650、1万時間程度までのクリープ破断強度を飛躍的に向上させた耐熱鋼の開発に成功している（平成14年5月16日プレス発表）。しかしながら、実用化に向けて、実機使用時間に相当する10万時間におけるクリープ破断強度の向上、および炭素無添加化による靱性の低下をできるだけ抑えることが課題となっていた。

## 2. 今回の研究成果

今回の研究成果は、これまでの当機構の材料設計思想を押し進め、組織中の粗大な炭化物を無くし、より高温で長時間安定な微細窒化物だけを強化に利用することで、650、10万時間相当のクリープ破断強度 100MPa を達成した。また、靱性を低下させる合金元素量を適正に調整することにより、必要レベルの靱性を確保することに成功したものである。

合金設計にあたっては、炭化物より微細で高温安定なバナジウム窒化物を最大限に利用しながら、かつ実用化に必要な靱性も確保することを念頭において、熱力学に基づく相計算を行い、最適な金属組織を検討した。炭素の添加量をできるだけ下げること、粗大なクロム炭化物の析出を抑えることができ、炭素を減らすことによって生じる靱性を阻害する相を抑えるために他の合金元素の添加量を調整した。また、窒素濃度を 0.05%以下にして長時間クリープ破断強度に対して悪影響を及ぼす粗大なクロム窒化物の析出を抑え、さらに、バナジウムを 0.2%程度添加して高温安定で粗大化しにくい微細なバナジウム窒化物のみを析出させることとした。

実験では、炭素、窒素、バナジウムの濃度を系統的に変化させた 9%Cr 鋼を溶製し、650 で 1万時間程度まで、また 700 で 5000 時間程度までクリープ試験を実施した。その結果、9Cr-0.2V-0.06Nb-0.05N-0.002C 鋼が非常に高いクリープ破断強度を示し、一般的に用いられている寿命予測法（ラルソンミラー法（注6））で評価すると 650、10万時間のクリープ破断強度は 100MPa に達することが明らかとなった（図2）。火力発電所などの高温プラントでは 10万時間で 100MPa 以上の強度を有することが必要とされているが、本開発鋼は 650 で必要な強度を満たすことを明らかにした。

この開発鋼の金属組織を調べたところ、粒径が数 nm 程度の微細なバナジウム窒化物のみが密に析出していることがわかった（図3）。また微小析出物の元素マッピングができるエ

エネルギーフィルター付き透過電子顕微鏡（注7）により、微細なバナジウム窒化物が金属組織中に多量に析出していることを確認した（図4、5）。

さらに、本開発鋼の室温靱性は100～150Jを示し、実機で必要とされるレベルである50Jをクリアしている。フェライト系耐熱鋼で650℃、10万時間の破断強度100MPaを達成したのは世界で初めてであり、かつ強度レベルを上げたにもかかわらず必要な靱性の確保にも成功した。本研究の合金設計指針は、今後の耐熱鋼のさらなる高温化の開発研究に対しても新しい道筋を拓くものとして期待される。

### 3. 今後の展望

本研究で開発された耐熱鋼は、フェライト鋼の実用化で最も重要な長時間クリープ破断強度および靱性の開発目標をクリアした。今後は、実用化する上でさらに必要となる諸特性（高温水蒸気中耐酸化性・はく離特性、溶接性、溶接継手強度、鋼管製造性など）の向上を目指して民間企業との共同研究を積極的に進め、実用化への道筋を早急に確立したい。

（問い合わせ先）

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

独立行政法人 物質・材料研究機構

広報室 TEL：029-859-2026

（研究内容に関すること）

独立行政法人 物質・材料研究機構

超鉄鋼研究センター 耐熱グループ

阿部富士雄 TEL：029-859-2115

種池 正樹 TEL：029-859-2132

材料基盤情報ステーション クリープ研究グループ

澤田 浩太 TEL：029-859-2224

## 用語説明

### (注1) クリープ

鉄鋼材料に一定応力を加えたままにしておくと、それが引張破壊強度以下であっても時間とともに変形が進んでついには破壊する。この現象をクリープと呼ぶ。長時間の使用を前提とする耐熱鋼において最も重要な特性は高温クリープ破断強度であり、10万時間(約11年5ヶ月)のクリープ破断強度によって耐熱鋼の性能を比較することが多い。

### (注2) フェライト系耐熱鋼

タービンやボイラなど、高温で使われる鉄鋼材料を耐熱鋼と呼ぶ。耐熱鋼にはフェライト系(マルテンサイト系も含む)とオーステナイト系の2種類の材料がある。フェライト系耐熱鋼の使用限界温度はこれまで620前後であると言われてきたが、フェライト系耐熱鋼はオーステナイト系耐熱鋼に比べて安価で強度が大きく、また熱膨張率が小さく熱伝導率が高いなど、大型部材に必要な特性に優れているため、限界を超える性能の向上が要求されている。1997年に旧金属材料技術研究所が650級超々臨界圧発電プラント用フェライト系耐熱鋼の開発を開始して以来、1998年にはヨーロッパEU15ヶ国参加による国レベルのフェライト系耐熱鋼開発プロジェクト(COST 522)が開始された。さらに2001年よりアメリカでもオークリッジ国立研究所を中心としたフェライト系耐熱鋼開発プロジェクトが開始されるなど、増大する研究ニーズに対応して、各国が高強度フェライト系耐熱鋼の開発を推進している。現用鋼T91は中部電力川越発電所主蒸気管(600)等で使用されており、現在用いられている最高性能のフェライト系耐熱鋼P92は620~630級プラントで現在実証試験中である。P92は日本で開発された耐熱鋼であり、この分野で日本は世界をリードする立場にある。

### (注3) 超々臨界圧発電

超々臨界圧発電とは、タービン入口蒸気条件565・240気圧以上の火力発電をいう。水は大気圧(1気圧)の下では100で気体の水蒸気になるが、374・218気圧を超える高温・高圧下では液体と気体の区別のなくなる状態になり、この条件を水の臨界点と呼んでいる。火力発電所では高温・高圧の水蒸気によってタービンを回して発電するが、発電効率を高めるために次第に水蒸気温度・圧力の高いプラントが建設されるようになった。1960年代以前は170気圧程度の臨界圧以下の圧力(亜臨界圧)で発電が行われていたが、エネルギー問題に対応するため1960年代末にタービン入口蒸気条件540・240気圧の超臨界圧発電プラントが登場し、現在ではさらに高温・高圧の600・260気圧の超々臨界圧発電プラントも建設されている。設計発電端効率は亜臨界時代の30%から超臨界時代に至って40%と大幅に向上し、最新の超々臨界圧プラントでは42%に達している。しかし近年、地球温暖化防止のための二酸化炭素の排出制限といった課題が発生し、発電プラントのさらなる効率向上を目指した研究が世界的な規模で推進されている。650・350気圧級超々臨界圧発電プラントの計画は約20年前に既にあったが、高温で長時間使用可能な高強度材料

の開発が問題となっていた。

(注4) 分散強化

分散強化とは材料の金属組織中に微細な析出物を分散させることで強化を図る手法である。分散強化の理論に基づくと、析出量が多くて析出物の間隔が狭いほどその強化効果が大きくなる。

(注5) 析出物の粗大化

材料を組織変化が大きくなるような高温で保持すると、材料内部に析出した析出物は、小さい物がより小さくなって消滅し、大きい物がより大きく成長し、微細に分散して存在していた析出物が、大きくまばらに存在した状態になる。これが一般的にオストワルド成長と呼ばれる粗大化現象である。分散強化の効果は析出物の粒子間隔が狭いほど発揮されるため、析出物の粗大化が生じると析出物の粒子間隔が広くなり、分散強化効果が減少してしまう。そのため高温かつ安定で粗大化しにくい析出物を利用することが、長時間クリープ破断強度向上のために重要である。

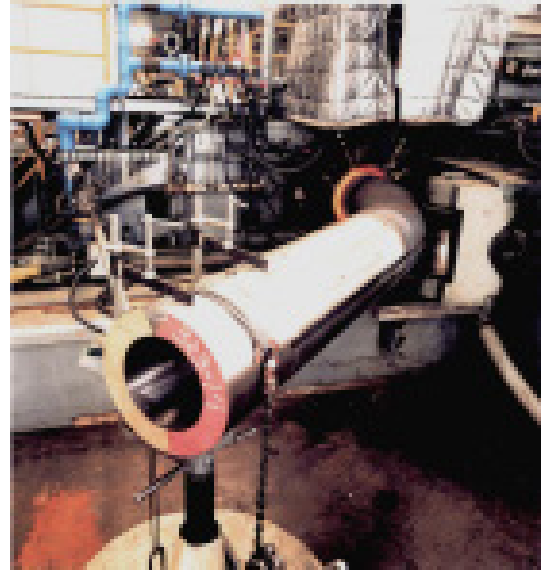
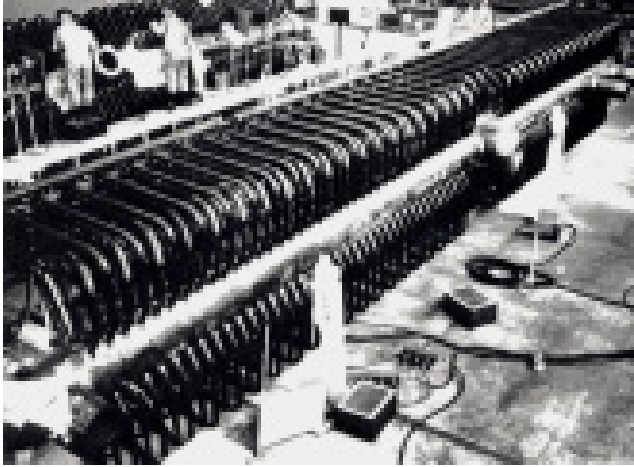
(注6) ラルソンミラー法

比較的短時間のクリープ試験結果から長時間のクリープ寿命を予測する方法。耐熱鋼で最も一般的に用いられるクリープ寿命予測法である。試験温度とクリープ寿命の関数として表されるラルソンミラーパラメータを用いて種々の試験条件で行ったクリープ試験結果を整理することにより、ある温度での長時間のクリープ寿命を、より高い温度で行った短時間のクリープ寿命から推定することができる。

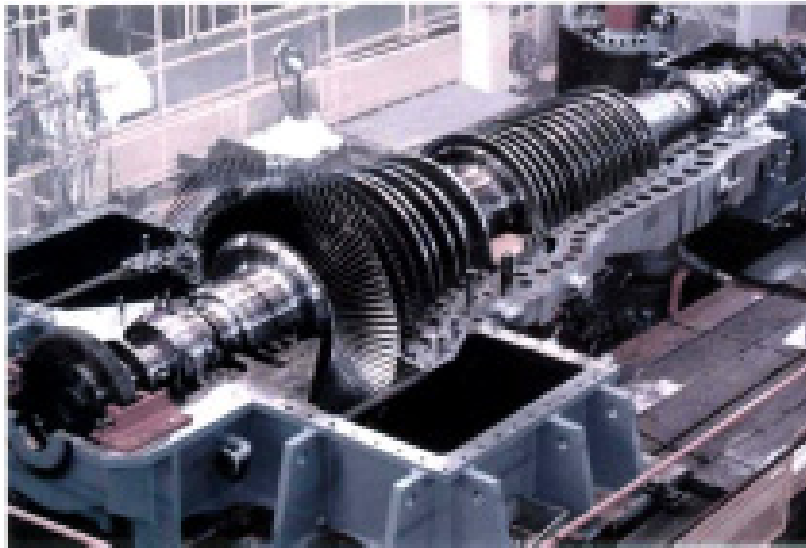
(注7) エネルギーフィルター付き透過電子顕微鏡

試料に電子線を入射した際に、エネルギー損失を受ける非弾性散乱電子を分光する装置と透過電子顕微鏡を組み合わせたもの。元素の種類によってエネルギー損失量が異なるので、特定の元素のエネルギー損失量に対応した非弾性散乱電子を用いて画像化すると元素マッピング像が得られる。

# 火力発電プラント



(管寄せ) ボイラ系 (主蒸気管)



タービン・ローター

図1 現在使用されている火力発電プラント用のボイラとタービン・ローター

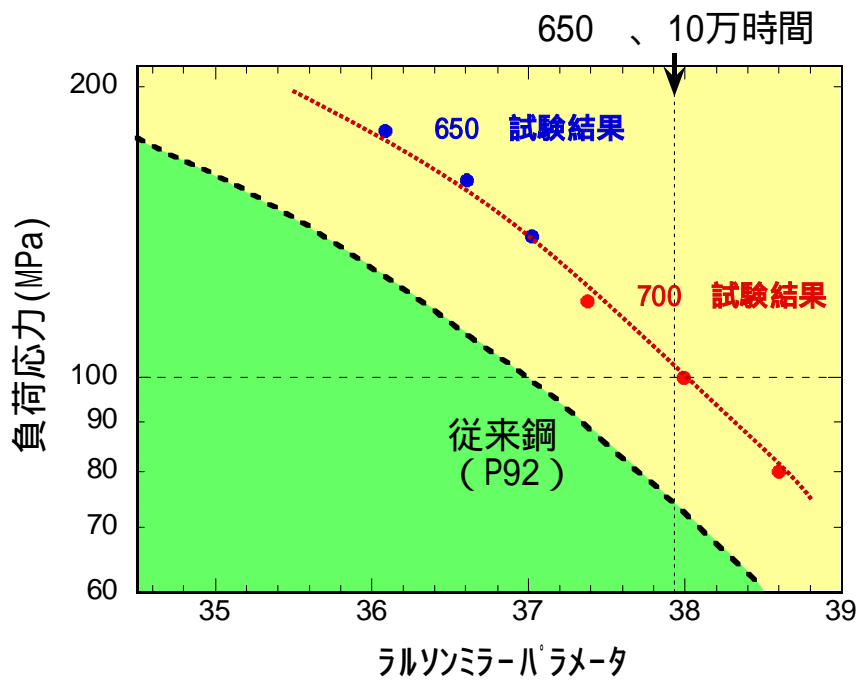


図2 開発鋼(ナノ窒化物強化鋼)と従来鋼(P92)とのクリープ強度比較  
P92はボイラ用従来鋼の中で最高強度の耐熱鋼。

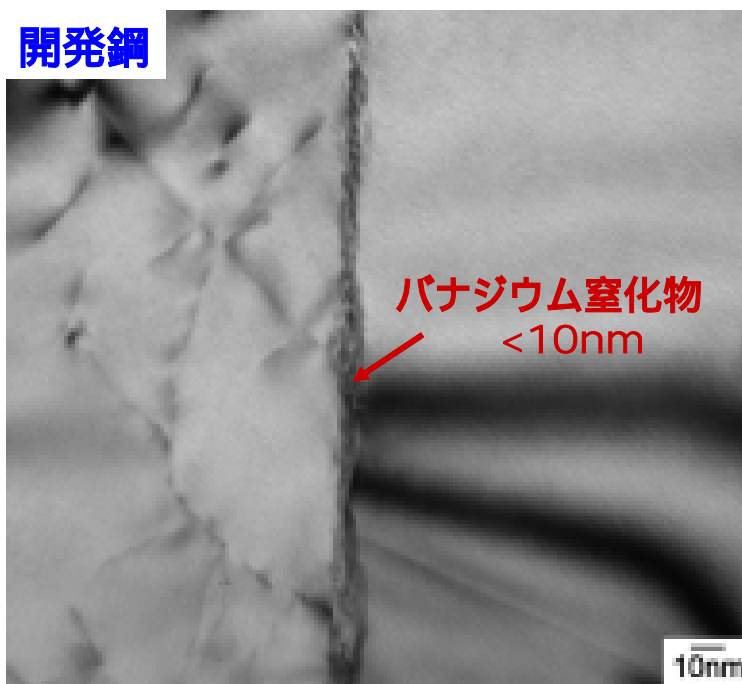


図3 透過電子顕微鏡による写真  
中央部に径が数nm程度のバナジウム窒化物が列状に並んで析出している。

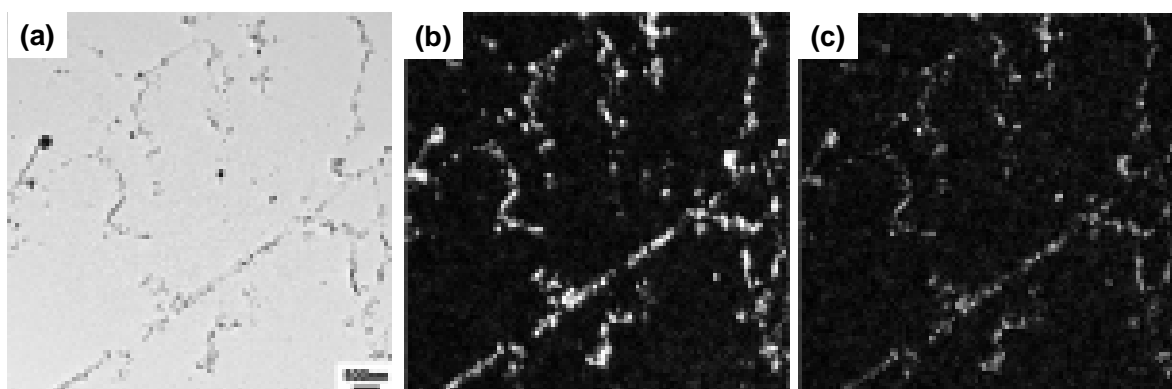
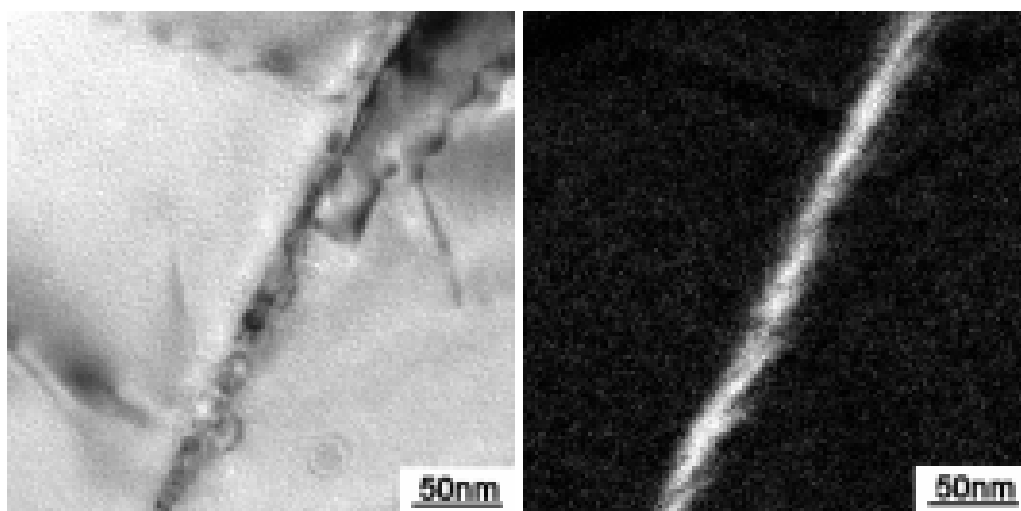


図4 エネルギーフィルターを用いた透過電子顕微鏡による写真  
 (a) 組織写真(黒く見えるのが析出物)  
 (b) バナジウムマップ(バナジウムがある場所が白く光っている)  
 (c) 窒素マップ(窒素がある場所が白く光っている)



**組織写真**  
 中央部に微細な析出物が列状に並んで析出している。

**バナジウムマップ**  
 白く光っているのがバナジウム

図5 エネルギーフィルターを用いた透過電子顕微鏡による写真