

高効率火力発電ボイラ用高強度高延性 Ni 基鋼管 HR6W のクリープ強度と組織

仙波潤之¹⁾ 岡田浩一²⁾

1. 緒 言

石炭火力発電は発電コストや燃料となる石炭の可採埋藏地の偏りが少ない点などから、世界的にみて重要なエネルギー源であり、中国やインドをはじめ、東南アジアなど経済成長を遂げる新興国において新設が続いている。既に世界の発電電力の約 4 割を占めており、わが国においても約 3 割を占め将来に亘っても重要な電源と位置付けられている。しかしながら、石炭火力発電は LNG 火力発電など他の発電方法と比較して単位発電電力量あたりの CO₂ 排出量が多いため、発電効率を向上させ相対的に排出量を削減することが最重要課題の一つとなっている。従来火力発電の蒸気温度は長らく 538°C ~ 566°C であったが、わが国においては世界に先駆け、1990 年代に蒸気温度 600°C 級の高効率石炭火力発電である超々臨界圧(USC, Ultra Super-Critical)ボイラを実用化している⁽¹⁾⁽²⁾。USC ボイラの実現は主蒸気管等の大径厚肉管に適用可能な 9%Cr 系耐熱鋼や当社で開発した伝熱管用の 18Cr-9Ni-3Cu-Nb-N 鋼(火 SUS304J1HTB, ASME SA213 S30432), 25Cr-20Ni-Nb-N 鋼(ASME SA213 TP310HCbN)等、新耐熱鋼管の寄与も大きい。

USC ボイラの送電端熱効率は 42% 程度であるが、近年、蒸気温度を 700°C に高め送電端効率を 46~48% 程度に向上させる先進超々臨界圧(A-USC, Advanced Ultra Super-Critical)ボイラの実現を目指した技術開発がわが国をはじめ、欧州、中国、韓国などで推進されている⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。A-USC ボイラを実現するためには、さらに過酷な高温環境下で使用可能なボイラ用鋼管の開発が不可欠である。ボイラで発生した高温高压の蒸気をタービンへ導入する配管(管寄せ、主蒸気管等)の厚肉部材には熱疲労抑制の観点から USC ボイラでは線熱膨張係数の小さいフェライト系耐熱鋼が使用されている。しかし、蒸気温度 700°C ではクリープ強度や耐水蒸気酸化性の観点から 9~12%Cr フェライト系耐熱鋼の適用は困難であり、クリープ強度と線熱膨張係数の点で有利な Ni 基合金の

適用が必要となる。当社では A-USC ボイラに対応可能な Ni 基合金として HR6W: Ni-23Cr-7W-25Fe(ASME SB167 CC2684)の開発実用化を進めている⁽⁶⁾。わが国では 2008 年度から経済産業省の補助を受けて 2016 年度までの 9 年間にわたる「先進超々臨界圧火力発電実用化要素技術開発」プロジェクトが開始され、HR6W も高温長時間特性の評価および施工技術の確立を図るとともに 700°C 蒸気による実缶試験に供されている⁽⁷⁾。本報ではその成分設計、金属組織、強度と諸特性について述べる。

2. 成分設計

Alloy617 など従来の高強度 Ni 基合金では γ' 相(Ni₃(Al, Ti))による整合析出強化が広く活用されているが、HR6W の成分設計にあたっては、A-USC ボイラ用鋼管として、クリープ強度だけではなく、クリープ延性、大径厚肉管の製造性や耐熱疲労特性を重視し、Fe を 25 mass% 程度含有した上で γ' 相の析出強化によらない合金設計を行った。まず、Cr 量については蒸気温度が 700°C となる A-USC ボイラで要求される耐食性とオーステナイト組織の安定性の観点から 23% を最適含有量と判断し、状態図計算および Ni-Fe-Mo-W 系モデル合金を用いてクリープ強度と金属組織の検討を行った。その結果、Mo を単独添加した場合、700~750°C で 1 万時間を越える長時間クリープ中に脆化相である σ 相が多量に析出してクリープ強度とクリープ破断延性が著しく劣化する一方、W を単独添加した場合は Fe を 25 mass% 程度まで含有しても(残部 Ni は 45 mass% 程度)、長時間のクリープ変形中においても σ 相は析出せず、安定なオーステナイト組織が保持されることを確認した。7 mass% 程度の W を含有すると、比較的微細な Fe₂W 型の Laves 相がクリープ中に析出してクリープ抵抗に大きく寄与することも確認した。最終的に主要成分は Ni-23Cr-7W-25Fe とした⁽⁸⁾⁽⁹⁾。ASME 規格に登録された HR6W の成分仕様を表 1 に示す。W 添加に加え、C, Ti, Nb, B を添加して微細炭化物による強

* 新日鐵住金株式会社 技術開発本部鉄鋼研究所鋼管研究部；1) 上席主幹研究員 2) 主幹研究員(〒660-0892 尼崎市扶桑町 1-8)
Creep Strength and Microstructure of Ni-Base HR6W Tubes & Pipes for High Efficiency Fossil Power Plant; Hiroyuki Semba and Hirokazu Okada(Pipe & Tube Research Lab., Steel Research Laboratories, Research & Development, Nippon Steel & Sumitomo Metal Corporation, Amagasaki)
Keywords: A-USC(advanced ultra super-critical), creep, Laves, ductility, SR(stress relaxation) cracking
2016年7月19日受理[doi:10.2320/materia.55.453]

表1 HR6W 鋼管の ASME 規格の成分仕様.

(mass%)

ASME SB167 Code Case 2684	C	Si	Mn	Cr	Fe	W	Ti	Nb	B	N	Ni
	≤0.10	≤1.0	≤1.50	21.5~24.5	20.0~27.0	6.0~8.0	0.05~0.20	0.10~0.35	0.0005~0.006	≤0.02	Remainder



図1 750°C, 3000 h 時効材の抽出レプリカ組織⁽⁹⁾.

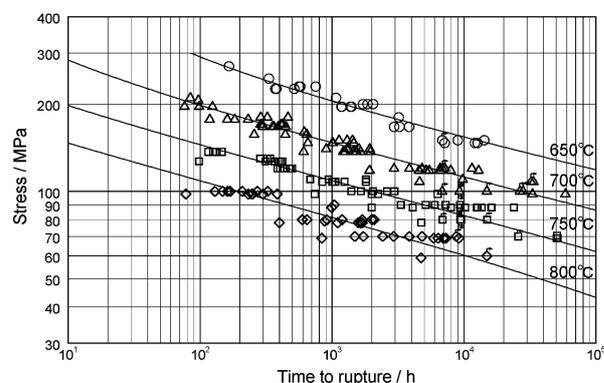


図3 HR6W のクリープ破断強度⁽⁶⁾.

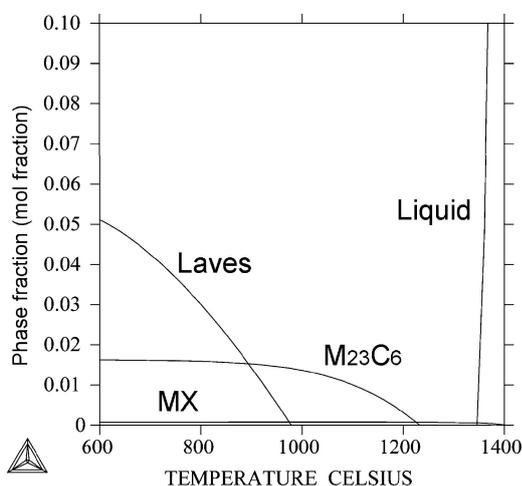


図2 Thermo-Calc[®]により計算した HR6W の平衡析出量⁽⁹⁾.

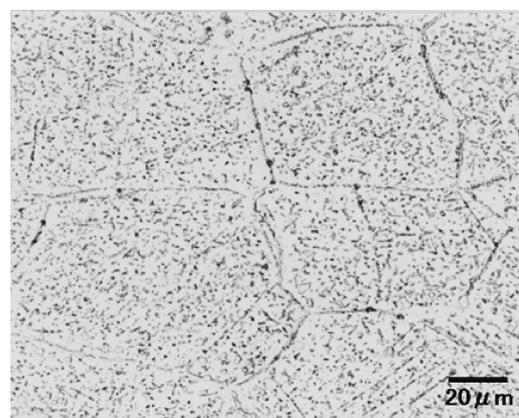


図4 クリープ破断材の光学顕微鏡組織⁽⁶⁾. (700°C, 98 MPa, 58798 h)

化も活用している。

図1はHR6Wの750°C, 3000 h時効材の抽出レプリカの透過電子顕微鏡組織である⁽⁹⁾。長時間の時効後も σ 相は認められず, 1~3 μm 程度の棒状のLaves相および M_{23}C_6 炭化物が析出している。図2はHR6Wの平衡析出量をThermo-Calc[®]により計算した結果である⁽⁹⁾。Laves相は750~800°Cにおいても安定に析出し, A-USCボイラ用鋼管として使用される温度域のクリープ強化に寄与すると判断される。

3. クリープ破断強度と組織

図3にHR6Wのクリープ破断強度を示す⁽⁶⁾。最長6万時間を越えるクリープ破断データを含め, 応力-クリープ破断時間線図の勾配はAlloy617などと比較して緩やかであり, 650~800°Cの長時間側において安定かつ高いクリープ破断強度であることを確認した。ASME SB167 CC2684の許容

引張応力値から逆算した10万時間平均クリープ破断強度は, 120 MPa (650°C), 87 MPa (700°C), 63 MPa (750°C), 44 MPa (800°C)である。また, 長時間側においても, 良好なクリープ破断延性を示すことを確認している⁽⁹⁾。

図4に700°C, 98 MPaにおいて58798 hで破断したHR6Wの光学顕微鏡組織(試験片平行部)を示す⁽⁶⁾。粒界, 粒内に多数の析出物が観察される。これらは主としてCr系炭化物(後述の透過電子顕微鏡組織にて M_{23}C_6 と同定)であり, σ 相等の塊状の脆化相は認められなかった。また, 組織観察を実施した破断材のクリープ破断伸びは39%であり, 破断部近傍の組織では, 結晶粒も十分変形していた。同じ試料の抽出レプリカの透過電子顕微鏡組織を図5に示す⁽⁹⁾。粒界析出物は M_{23}C_6 , 粒内析出物は図1と同様にLaves相および M_{23}C_6 と同定された。透過電子顕微鏡組織においても, σ 相は確認されなかった。図5の粒内に多量に観察される約1~3 μm の析出物は, Laves相と同定された。700°C, 58798 h破断材においてもLaves相の極端な粗大化は認められなかった。図6にThermo-Calc[®]で求めたLaves相の平衡析出

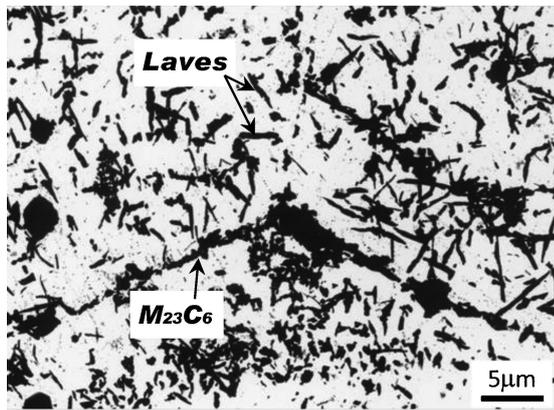


図5 クリープ破断材の抽出レプリカ組織⁽⁹⁾. (700°C, 98 MPa, 58798 h)

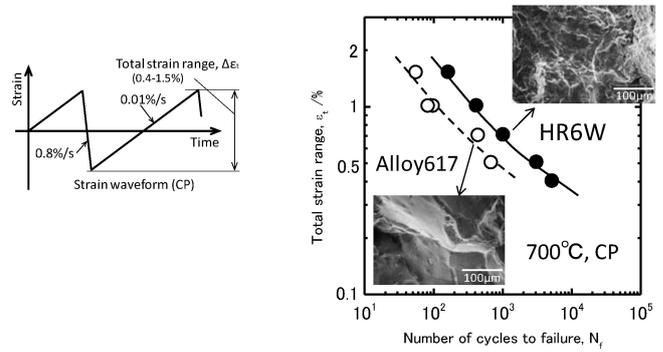


図7 HR6W と Alloy617のクリープ疲労特性⁽¹¹⁾.

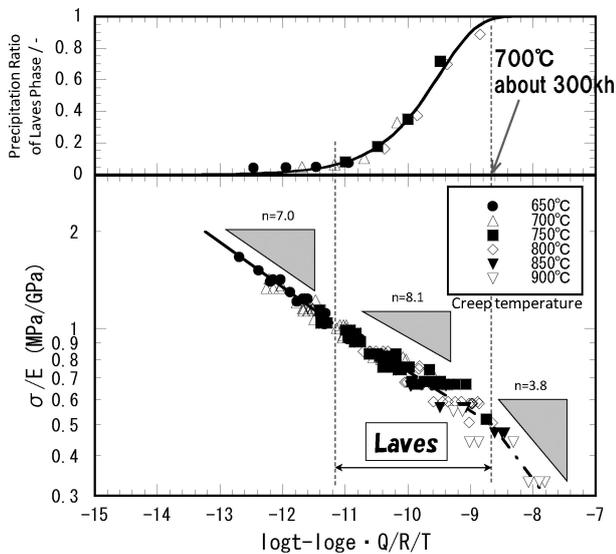


図6 Laves 相の計算平衡析出量に対する実析出量の比および規格化クリープ破断応力の Orr-Sherby-Dorn パラメータ依存性⁽¹⁰⁾.

量に対する抽出残渣で求めた実際の析出量の比の Orr-Sherby-Dorn パラメータ依存性とヤング率で規格化したクリープ破断応力の同パラメータ依存性を示す⁽¹⁰⁾。Orr-Sherby-Dorn パラメータはアレニウス型の温度依存性を記述できる時間-温度パラメータである。W を含む Fe₂W 型の Laves 相は、時間とともに徐々に析出し、平衡析出量に達するまでの時間が非常に長い。このため700°Cの長時間側においても Laves 相は比較的微細であり、安定して析出強化に寄与しているものと推定される。

4. 実用性能

700°Cにおける HR6W のクリープ疲労特性を、 γ' 析出強化型 Ni 基合金の Alloy617と比較して図7に示す⁽¹¹⁾。試験を行う歪波形が CP 波形(低速(C)側: 0.01%/s, 高速(P)側: 0.8%/s)の場合, HR6W のクリープ疲労寿命は Alloy617より長い。一般に CP 波形のクリープ疲労寿命は、クリープ破断延性との相関性が知られている。先述の通り

HR6W のクリープ破断延性が高いことから、耐クリープ疲労特性も良好であると推察される。図中にクリープ疲労試験後の破面の SEM 像を示す。Alloy617では、破断面の全面が粒界破壊しているのに対し、HR6W では、粒内破壊が多く観察された。Alloy617に比べ、HR6W は破断延性が高く、破壊形態からも HR6W の耐クリープ疲労特性の優位性が示唆される。

Alloy617に代表される γ' 析出強化型の高強度 Ni 基合金は、高温での使用中に溶接残留応力が緩和する過程で生じる割れ (Stress Relaxation Cracking, SR 割れ) 問題が顕在化しており⁽¹²⁾、A-USCプラント実現における課題の一つとなっている。SR 割れ感受性は、応力緩和が生じる高温における材料の延性と密接に関連している。JIS に準拠した高温引張試験(耐力後の歪速度 $1.25 \times 10^{-3}/s$ 程度)では、Alloy617も良好な延性を示し、HR6W と大きな差は認められない。SR 割れが生じる低歪速度下での高温変形を再現するため、歪速度を通常の高引張試験の $1/1000 (1.0 \times 10^{-6}/s)$ とした極低歪速度引張試験を実施した。破断後の絞りを図8に示す⁽¹³⁾。A-USC ボイラ用鋼管として使用される温度域 700~750°C において、HR6W は、高い破断延性を示すことが分かる。実際の SR 割れ感受性を評価するために、大径厚肉管相当の結晶粒径に調整した小径管を拘束溶接し、700°C, 1000 h の時効を施した後、溶接部近傍の断面を光学顕微鏡にて観察した。その結果、HR6W には SR 割れは認められなかったが、Alloy617では、顕著な SR 割れが認められた⁽¹³⁾。本結果から極低歪速度引張試験による延性が、SR 割れ感受性と相関が高いと考えられ、HR6W は優れた耐 SR 割れ感受性を有するものと判断された。

図9に650°Cで実施した合成石炭灰による高温腐食試験結果を示す⁽⁶⁾。HR6W は、USC ボイラ用鋼管として広く使われている HR3C: 25Cr-20Ni-Nb-N (ASME SA213 TP310HCbN) とほぼ同等の良好な耐高温腐食性を有している。HR6W は熱間加工性にも優れており⁽¹⁴⁾、これまでに多数の実用サイズの大径厚肉管を試作製造し、良好な製造性を有することを確認した。図10にその一例を示す。本試作大径厚肉管(外径 635 mm, 肉厚 72 mm)は経済産業省のプロジェクトにおいて再熱器の管寄せ部分のモックアップ製作用に提供され、ボイラメーカーで機械加工や溶接などの観点から管寄せに適用できることが確認された。

先述の「先進超々臨界圧火力発電実用化要素技術開発」プ

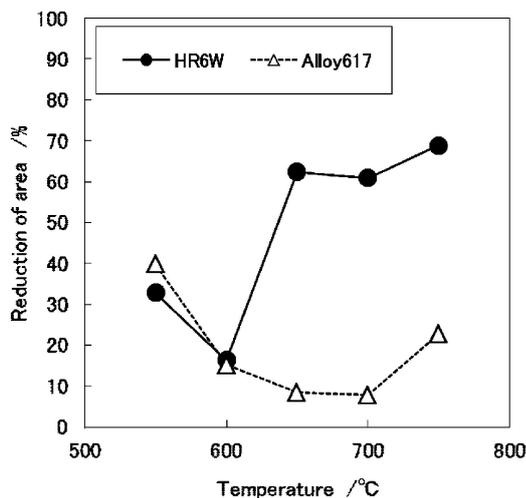


図8 極低歪速度引張試験による破断絞り⁽¹³⁾。

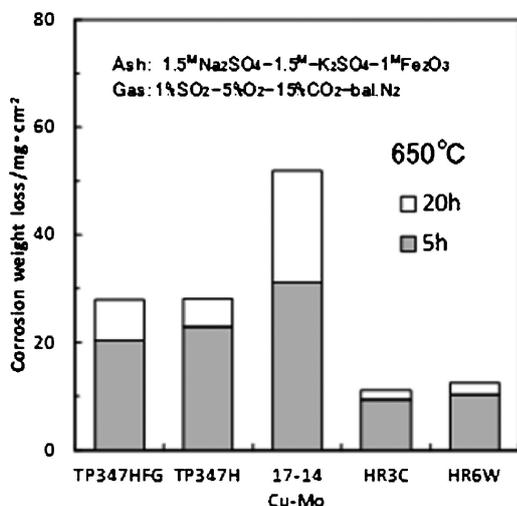


図9 HR6W と各種オーステナイト鋼の高温腐食特性⁽⁶⁾。

プロジェクトにおいては2008～2012年度までの5年間で要素技術開発期間であり、板材、大径厚肉管、小径管の母材および溶接継手(Alloy617用汎用溶接材料を使用)について各種評価試験が実施され、母材、溶接継手とも優れた実用特性が明らかにされた⁽¹⁵⁾。2013～2016年度は実缶試験期間であり、HR6Wの伝熱管(外径38mm、肉厚5mm)および大径配管(外径405mm、肉厚50mm、高周波曲げ部を含む)などが実際の発電プラントに設置された700°C蒸気を発生する試験ループに組み込まれ、2015年5月から実缶試験に供されている⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。実缶試験は2016年10月まで実施される予定である。

5. 結 言

蒸気温度700°Cを目指すA-USCボイラに対応可能なNi基合金として開発されたHR6W(ASME SB167 CC2684)の成分設計、クリープ破断強度と金属組織、実用性能についてまとめた。本合金が世界に先駆けてA-USCボイラの実現に大きく貢献するものと期待される。



図10 試作したHR6W大径厚肉管の外観(外径635mm、肉厚72mm)。

文 献

- (1) 山田宏彰, 服部洋市, 駒井伸好, 佐藤 恭, 大平浩之, 柳澤隆博: 火力原子力発電, **52**(2001), 1217-1231.
- (2) M. Fukuda and K. Moriyasu: Proc. of 40th MPA-Seminar, (2014).
- (3) M. Fukuda, E. Saito, H. Semba, J. Iwasaki, S. Izumi, S. Takano, T. Takahashi and Y. Sumiyoshi: Proc. of 7th Int. Conf. on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, (2013), 24-40.
- (4) A. Di Gianfrancesco, A. Tizzanini, M. Jedamzik and C. Stolzenberger: Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, (2013), 9-23.
- (5) R. Sun, Z. Cui and Y. Tao: Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, (2013), 1-8.
- (6) 仙波潤之, 岡田浩一, 浜口友彰, 石川茂浩, 吉澤 満: 新日鉄住金技報, **397**(2013), 71-77.
- (7) 福田雅文: 日本機械学会誌, **114**(2011), 244-247.
- (8) Y. Sawaragi, Y. Hayase and K. Yoshikawa: Proc. of Int. Conf., on Stainless Steel, (1991), 633-639.
- (9) H. Semba, H. Okada and M. Igarashi: Proc. of 5th Int. Conf. on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants, (2007).
- (10) H. Okada, H. Semba, T. Ono and A. Iseda: Abstracts of the 1st Int. Conf. on Advanced High-Temperature Materials Technology for Sustainable and Reliable Power Engineering, (2015), 139.
- (11) 野口泰隆, 宮原光雄, 岡田浩一, 五十嵐正晃, 小川和博: 材料, **57**(2008), 569-575.
- (12) M. Speicher, A. Klenk, K. Maile and E. Roos: Proc. of 3rd Symp. on Heat Resistant Steels and Alloys for High Efficiency USC Power Plants, (2009).
- (13) H. Okada, H. Hirata, H. Semba and M. Igarashi: Proc. of 8th NIMS-MPA-IfW Workshop on Advances in High Temperature Materials for High Efficiency Power Plants, (2010).
- (14) A. Iseda, H. Okada, H. Semba and M. Igarashi: Proc. of Symposium on Heat Resistant Steels and Alloys for USC Power Plants, (2007), 229-237.
- (15) A-USC 開発推進委員会: 先進超々臨界圧火力発電技術開発講演会講演要旨集, 火力原子力発電技術協会, (2012).
- (16) 室木克之: IHI 技報, **55**(2015), 28-31.
- (17) 齋藤伸彦, 駒井伸好, 住吉泰正, 竹井康裕, 北村雅樹, 東海林剛: 三菱重工技報, **52**(2015), 27-35.

★★
 仙波潤之
 1990年 大阪大学大学院工学研究科博士前期課程修了
 住友金属工業㈱主任研究員, 物質・材料研究機構特別研究員
 新日鐵住金㈱主幹研究員
 2013年7月- 現職
 専門分野: 耐熱鋼の合金設計, 高温変形
 ©ボイラ用継目無鋼管の研究開発に従事。
 ★★★



仙波潤之



岡田浩一