

火力発電用耐熱鋼の高温水蒸気酸化挙動に 及ぼす添加元素の影響

上田 光敏*

1. はじめに

現在、エネルギー転換部門からの二酸化炭素の排出を抑制し、将来的なカーボンニュートラルを実現するために、火力発電プラントの高効率化と脱炭素化に関する様々な取り組みが進められている。最近では、脱炭素化の議論が中心となっているが、電力供給が主に火力発電でまかなわれている日本においては、高効率化も未だ重要な課題であると言える。

国内の火力発電プラントにおける蒸気条件は、プラントを構成するボイラや蒸気タービン等に使用される耐熱鋼の開発とともに向上し、現在、蒸気温度約600°C、蒸気圧力24.5 MPaに達している。また、発電熱効率も高位発熱量(HHV)基準、送電端で約42%となっている⁽¹⁾。これらの耐熱鋼には、優れた高温強度(使用温度における10万時間クリープ破断強度が100 MPa以上)、加工性、溶接性、使用時における良好な耐環境特性(火炎側の高温腐食と蒸気側の水蒸気酸化)などが要求される。実際に、これらの特性を満たす高Crフェライト鋼やオーステナイト系耐熱鋼が使用されている。これらの耐熱鋼に関する開発の歴史、最新の研究開発動向については、専門書⁽¹⁾や解説記事⁽²⁾⁽³⁾を参照されたい。

耐熱鋼には種々の添加元素が含まれ、安定した内部組織を維持し、使用環境において長時間にわたり高温強度が維持できるように、最適な成分調整がなされている。一方で、耐熱鋼の許容応力は温度とともに低下する。これは温度上昇に伴う内部組織の不安定化が主な要因である。先に述べた火力発電プラントの高効率化を達成するために、更なる蒸気条件の向上が必要となるが、既存の耐熱鋼では所望の高温強度を満たすことができず、新たな耐熱鋼の開発が必要となっている。実際に、国内では700°C級火力発電プラントの実現を目

指して、先進超々臨界圧火力発電(A-USC)に関する技術開発が進められている。600°C以上の使用温度において、より安定な析出物を強化相として使用できるような合金設計とし、これまでに使用されなかったNi基合金も候補に入れながら、種々の新規耐熱鋼・耐熱合金が開発されるに至った⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

ところで、耐熱金属材料への合金元素の添加は、主に高温強度の向上を意図して行われる場合が多い。その一方で、耐熱鋼の高温水蒸気酸化挙動に及ぼす添加元素の影響については、耐酸化特性に直接影響を与えるCrやSiなどの元素を除き、あまり系統的に研究されていないのが現状である。後述するが、添加元素は耐熱金属材料の機械的特性と耐酸化特性の双方に影響を与えるものであって、今後の耐熱鋼の開発にあっては、諸特性を俯瞰することができるように添加元素の役割を理解していく必要がある。

本稿では、「耐熱鋼の高温強度に寄与する添加元素が耐酸化特性に対してどのような影響を及ぼすのか?」という点に焦点をあて、高温酸化の観点から、改めて耐熱鋼に含まれる添加元素の役割を概観する。耐酸化特性に及ぼす添加元素の影響は、どうしても各論的な議論になってしまうが、最新の研究開発動向に注目しつつ、耐熱鋼に対して積極的に添加されているタングステン(W)に着目し、著者らの研究事例⁽⁶⁾⁽⁷⁾を中心に、耐熱鋼の高温水蒸気酸化挙動に及ぼす添加元素の役割を概観したいと思う。

2. 耐熱金属材料の諸特性に及ぼす添加元素の影響

本節では、金属材料の諸特性に及ぼす添加元素の影響について考えてみる。図1は、金属材料の機械的特性および耐酸化特性に及ぼす添加元素の影響を模式図としてまとめたもの

* 東京工業大学物質理工学院; 准教授(〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1-S8-11)

Effect of Alloying Elements on Steam Oxidation Behavior of Heat Resistant Steels; Mitsutoshi Ueda (School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

Keywords: thermal power plants, boilers, heat resistant steels, steam oxidation, alloying elements, microstructure

2023年11月27日受理[doi:10.2320/materia.63.154]

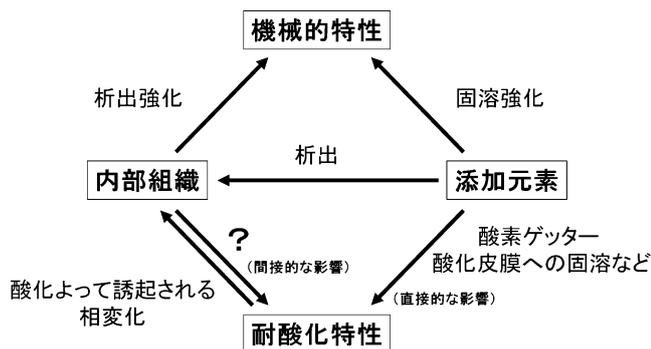


図1 金属材料の諸特性に及ぼす添加元素の影響(模式図).

である。まず始めに、金属材料の機械的特性と添加元素の関係について考える。ここでは、元素の添加に伴う相変化による組織変化のみを考え、熱処理による組織変化は考えないこととする。この場合、金属材料の組織はベースとなる合金の固溶体(母相)と析出物から構成されることになる。添加元素は、その添加量に応じて金属材料の機械的特性を変化させるが、これらの変化は、母相に対する添加元素の最大固溶量(母相の固溶限)によって整理することができる。添加量が母相の固溶限よりも小さい場合、添加元素はすべて母相中に固溶し、金属材料の内部組織は変化しない。固溶した添加元素によって母相の特性が変化し、マクロな機械的特性が変化する。一方で、添加量が多く、母相の固溶限を越える場合、添加元素は母相に最大量固溶し、母相に固溶できなかった元素は化合物として母相中に析出する。この場合、金属材料中に微視的な組織変化がみられ、母相の特性変化による効果に加え、母相中に析出した化合物が強化相として機能することで機械的特性が変化する。これらの現象は、それぞれ固溶強化および析出強化として知られるものである。

金属材料の耐酸化特性についても、同様な考え方で添加元素の影響を整理できると考えられるが、置かれた環境における添加元素の化学的安定性を、ベース金属や保護性酸化皮膜を生成させる添加元素と比較しながら検証する必要があるため、やや複雑となる。その分類は多岐にわたるため詳細は割愛するが、添加元素が母相に固溶している場合には、概して、①添加元素が他の元素とともに酸化する際に、添加元素が酸素ゲッターとして機能し、内方への酸素の流束を小さくすることで保護性酸化皮膜の生成を助長する、②添加元素が他の元素とともに酸化する際に、主たる酸化皮膜中にイオンとして固溶し、酸化皮膜の点欠陥構造を変化させることで酸化皮膜の成長速度を変化させる、③他の元素が酸化する状況にあっても添加元素が酸化せず、母相に濃化するもしくは酸化皮膜中に金属相として濃化することで、母相中もしくは酸化皮膜中の物質移動を変化させる、などの影響が考えられる。特に、②は原子価制御の原理として知られている。

他方、金属材料の表面における酸化皮膜の生成は、析出物を含む金属材料の内部組織にも大きく影響されると考えられる。しかしながら、金属材料の高温酸化挙動に及ぼす内部組

織の影響についてはあまり詳細に検討されていない。一方、酸化によって酸化皮膜直下の内部組織が変化する現象は、合金の高温酸化においてよく観察される。金属材料の表面に酸化皮膜が生成する際、皮膜直下の母相において特定の元素の濃度が低下し、母相の化学組成が変化する。この化学組成の変化によって相変化が起こる場合がある。例えば、特定元素の濃化によって母相中に新たな金属間化合物が析出したり、母相中にすでに析出していた金属間化合物が、酸化による化学組成の変化によって再溶解して消失したりする、などの現象が観察される。この現象は、金属材料の耐酸化特性が材料の内部組織と密接に関連していることを間接的に示すものである。

このように、金属材料の諸特性に及ぼす添加元素の影響は、個々の特性のみに着目して理解できるものではない。諸特性を俯瞰することができるように個々の添加元素の役割を丁寧に理解していく必要がある。

3. 耐熱鋼の高温水蒸気酸化挙動に及ぼす添加元素の影響

前節において、金属材料の諸特性に及ぼす添加元素の影響について概観した。本節では、ボイラ用耐熱鋼の高温水蒸気酸化挙動に及ぼす添加元素の影響について、モデル合金を用いた著者らの研究事例⁽⁶⁾⁽⁷⁾を2つ紹介し、添加元素の影響、特に、W添加の影響について概観する。

(1) Fe-9 mass%Cr 合金の高温水蒸気酸化挙動に及ぼすW添加の影響⁽⁶⁾

高Crフェライト鋼は、オーステナイト系耐熱鋼と比較して高い熱伝導率と低い熱膨張率を有することから、火力発電プラントにおいて広く用いられている。これまでに600°C以上での使用を目指した材料開発が進められ、Gr.93と呼ばれる9Cr-3W-3Co系耐熱鋼が開発されている⁽³⁾。しかしながら、Crの化学組成が9 mass%前後であるため、600°C以上における耐酸化特性に乏しく、高温強度の向上に対して、耐酸化特性の向上が追従しない状況となっている。これまでに、窒素の添加⁽⁸⁾など、高Crフェライト鋼の耐水蒸気酸化特性が向上するような現象も見いだされたが、未だ耐酸化特性の改善は進んでおらず、更なる研究が必要になっている。

ところで、開発されたGr.93は、固溶強化元素として添加したMoの一部をWに置き換えることで更なる高強度化を達成している。また、Wは耐熱鋼に対して固溶強化ならびに析出強化に対して有効な元素であり、Gr.93においても第3元素的な位置づけになっている。しかしながら、これら新規耐熱鋼の耐水蒸気酸化特性に及ぼすW添加の影響については、未だ研究されていないのが現状である。そこで著者らは、高Crフェライト鋼のモデル合金であるFe-9 mass%Cr合金を用いて、合金の高温水蒸気酸化挙動に及ぼすW添加の影響を実験的に検証した。

Fe-9 mass%Cr 合金(以降、Base合金と呼称する。)に対し

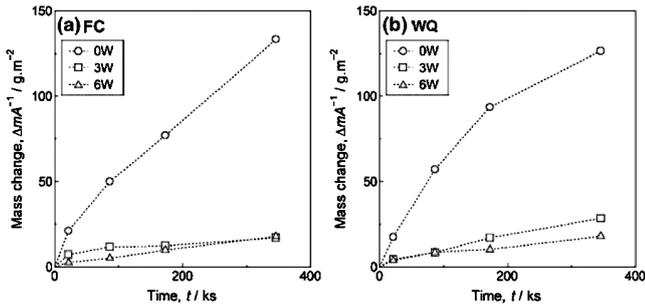


図2 923 K, 最長 345.6 ks 水蒸気酸化後の試料における質量変化. (a) 炉冷材, (b) 水冷材⁽⁶⁾.

て3および6 mass%のWを単独添加したW添加合金(以降, 3W合金, 6W合金と呼称する.)を作製し, 各合金の予時効材を, 923 K(650°C), Ar-15% H_2O 混合ガス気流中($P_{O_2} = 1.3 \times 10^{-11}$ Pa)で最長 345.6 ks 酸化させた. なお, 試料作製時における各種熱処理の冷却は水冷(WQ)もしくは炉冷(FC)とした.

図2に, 923 K, 最長 345.6 ks 水蒸気酸化後の試料における質量変化を示す⁽⁶⁾. Base合金については, 試料作製時の熱処理における冷却条件の違いによって, 酸化後の質量変化に若干の差が見られた. 一方, W添加合金では, 冷却条件の違いによらず, 3W合金や6W合金の質量変化がBase合金の約1/6程度となり, Wの添加により合金の耐水蒸気酸化特性が大幅に向上した. 923 KにおけるBase合金へのWの最大固溶量は約2.7 mass%と推定される. このことから, Wの固溶によって, 合金の耐酸化特性が著しく向上することがわかる. 一方, 6W合金は Fe_2W が析出した内部組織になるが, 6W合金の質量変化は3W合金と同程度であり, 析出物による耐酸化特性への影響は見られない.

図3は172.8 ks酸化後の試料における断面反射電子像(断面BE像)である⁽⁶⁾. ここで, 図中のOuter scale, Inner scale, IOZはそれぞれ外層, 内層, 内部酸化層を表す. Base合金の表面には, 内部酸化層, 内層, Fe_3O_4 と FeO からなる外層の3層から構成される酸化皮膜が生成し, また, 冷却条件によって母材の組織に違いがあるため, 内層の組織形態に差が生じている. これに対してWの添加に伴い, 酸化皮膜の構造が大きく変化し, 3W合金や6W合金には主に FeO の外層と内部酸化層から構成される酸化皮膜が生成した. また, 3W合金には薄い内層が残存している場所も見られた. 3W合金の場合, 内層が残存している部分の内部酸化層を含む酸化皮膜の厚さは, 内層が残存せず外層と内部酸化層からなる酸化皮膜よりも厚いことがわかる. すなわち, 母相にWが固溶することによって, 酸化皮膜の一部である内層の生成が抑制され, 酸化皮膜の厚さが薄くなる. 図3で示した酸化皮膜の組織変化は図2の質量変化の結果とも対応する.

図4は, 172.8 ks酸化後の3W合金(炉冷材)における酸化皮膜の断面BE像⁽⁶⁾であり, 内部酸化層の観察結果の一例である. 図4(a)は, 内層が残存せず外層と内部酸化層から

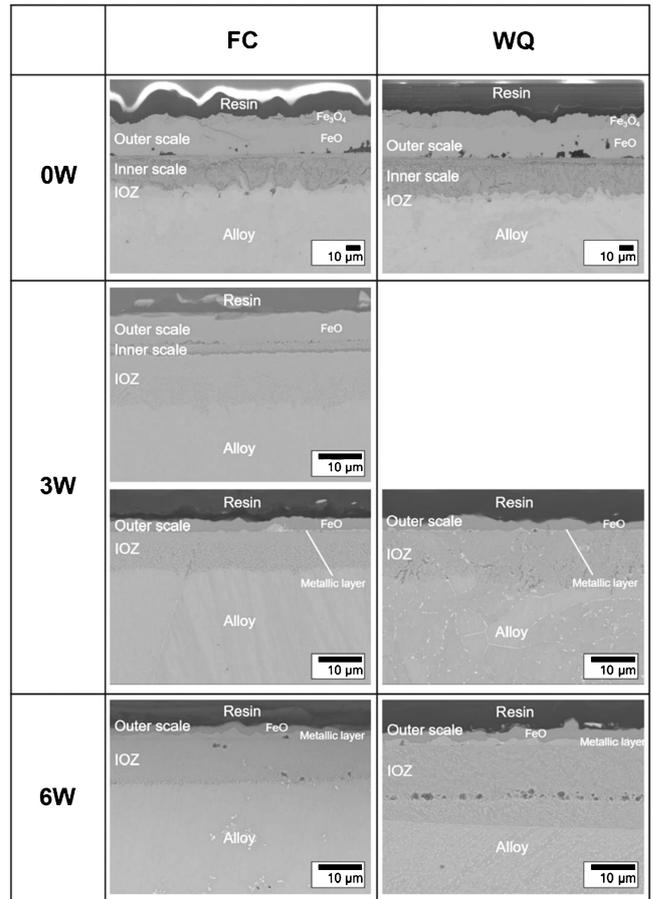


図3 172.8 ks酸化後の試料における断面BE像⁽⁶⁾.

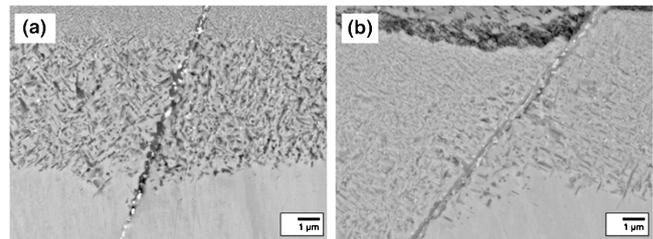


図4 172.8 ks酸化後の3W合金(炉冷材)における酸化皮膜の断面BE像. (a) 酸化皮膜の薄い部分, (b) 酸化皮膜の厚い部分⁽⁶⁾.

なる薄い酸化皮膜における内部酸化層の微細組織, 図4(b)は内層が残存している厚い酸化皮膜における内層直下の内部酸化層の微細組織である. X線回折による相同定および組織観察の結果, W添加合金の内部酸化層中には, $FeCr_2O_4$ に加えて Fe_2W および $FeWO_4$ が検出された. 図4の内部酸化層中に, 明るいコントラストを有する金属間化合物相を確認することができる. 前節の図1で述べた「酸化によって誘起された相変化」である. 母相/内部酸化層界面においてCrが酸化すると, 内部酸化層として Cr_2O_3 粒子が生成し, Crが欠乏し相対的にWが濃化した母相(Fe-W合金)が内部酸化層の母相となる. 内部酸化層の中では, Cr_2O_3 粒子が周囲のFeと反応して $FeCr_2O_4$ 粒子となる. この際, 内部酸化

層の母相から Fe がなくなるため、W の更なる濃化が起こる。W の濃度が本来の母相の固溶限を越えると、 Fe_2W が析出する。Fe-W-O 系状態図⁽⁹⁾によれば、 Fe_2W および FeWO_4 と平衡する Fe-W 合金は熱力学的に酸化しない。これが内層の生成を抑制する要因となる。すなわち、内部酸化層の母相が酸化しなくなるため、内部酸化層が内層にならない。これが合金の酸化を抑制させる要因となっていることが明らかとなった。

(2) Fe-20Cr-35Ni (at%) 合金の高温水蒸気酸化挙動に及ぼす W 添加の影響⁽⁷⁾

先に述べた A-USC の材料開発では、新規の Ni 基合金および高 Cr フェライト鋼に加えて、HR6W (Ni-Fe-Cr-W 合金) や HR35 (Ni-Cr-W 合金) などの合金も開発された。また、竹山⁽¹⁰⁾は Fe-Cr-Ni-Nb 系の新規オーステナイト系耐熱鋼を提案している。これらの新規材料では、金属間化合物を積極的に強化相として採用している。

これら耐熱鋼・耐熱合金の基本組成である Fe-Ni-Cr 合金に対して Cr の量を一定として Ni を添加すると、合金の水蒸気酸化特性が向上することが報告されている⁽¹¹⁾。これは、酸化特性に直接関与しない添加元素が合金の耐酸化特性に対して有効に機能することを示す好事例である。同様に、これらの合金系に対して析出強化相の生成元素となる W やニオブ (Nb) についても、それらの添加効果を実験的に検討することが望まれる。そこで著者らは、竹山が提案している新規オーステナイト系耐熱鋼⁽¹²⁾のモデル合金である Fe-20Cr-35Ni (at%) 合金の高温水蒸気酸化挙動に及ぼす W 添加の影響を実験的に検証した。

Fe-20Cr-35Ni (at%) 合金 (以降、Base 合金と呼称する。) および Base 合金に対して 1 および 3 at% の W を単独添加した 2 種類の W 添加合金 (以降、1 W 合金、3 W 合金と呼称する。) を作製し、各合金の予時効材を、1073 K (800°C)、Ar-15% H_2O 混合ガス気流中 ($P_{\text{O}_2} = 10^{-7}$ Pa) で最長 604.8 ks 酸化させた。なお、試料作製時における各種熱処理の冷却は水冷 (WQ) とした。

図 5 に、1073 K の水蒸気酸化後における試料の質量変化を示す⁽⁷⁾。Base 合金は約 345.6 ks まで質量が徐々に増加し、その値が約 $20 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ となった後、質量増加の変化率が小さくなった。1 W 合金では、約 86.4 ks まで質量が増加した後、約 $10 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 程度でその変化率が小さくなり、Base 合金の約 1/2 程度の質量変化となった。他方、3 W 合金も、1 W 合金と同様に約 86.4 ks までの質量が増加した後、その変化率は小さくなったが、質量変化の値自体は、3 W 合金の方が 1 W 合金よりも小さくなった。前述した Fe-9 mass%Cr 合金における W の添加と同様に、Fe-20Cr-35Ni (at%) 合金においても、母相に固溶する W によって、合金の耐酸化特性が向上した。

図 6 に 1073 K の水蒸気酸化において各合金に生成した酸化皮膜の断面 BE 像を示す⁽⁷⁾。1 W 合金の母相中には析出物は見られず、3 W 合金には母相中に Fe_2W が析出していた。

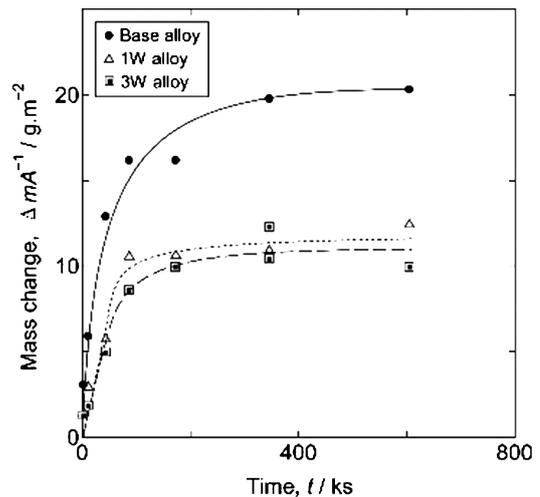


図 5 1073 K の水蒸気酸化後における試料の質量変化⁽⁷⁾。

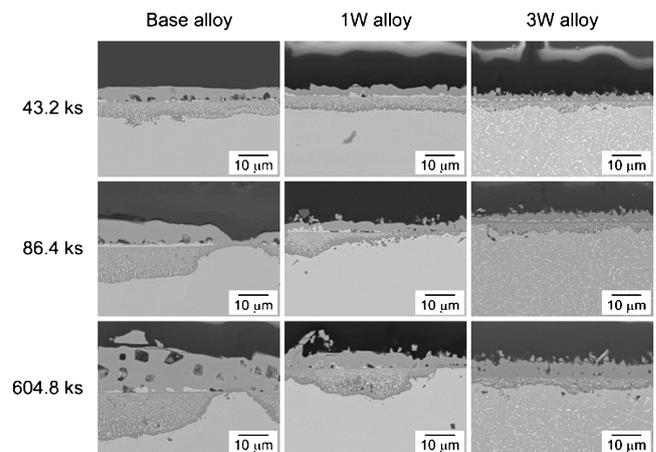


図 6 1073 K の水蒸気酸化において各合金に生成した酸化皮膜の断面 BE 像⁽⁷⁾。

Base 合金および 1 W 合金では、外層と内部酸化層からなる酸化皮膜が生成していた。場所によって酸化皮膜の厚さに大きなばらつきがあり、一部に内部酸化層が生成していない部分も存在した。両合金ともに、酸化後 86.4 ks 以降の試料において、この酸化物層の合金側に $1 \mu\text{m}$ 以下の Cr_2O_3 皮膜が生成していた。一方、3 W 合金では、外層および内部酸化層の厚さのバラツキは小さかった。また、酸化の初期段階から、内部酸化層/合金界面に Base 合金や 1 W 合金よりも厚い Cr_2O_3 皮膜が形成していた。さらに、604.8 ks 酸化後の試料では、内部酸化層の直下に Cr 欠乏層に対応する無析出物帯がみられた。

図 6 に示したように、酸化の初期段階において Base 合金には、Fe の酸化によって外層が生成し、Cr の内部酸化によって母相を Ni-(Fe) 合金とする内部酸化層が生成する。Cr は内部酸化して Cr_2O_3 となるが、その大半が母相中の Fe と反応して FeCr_2O_4 となる。この際、Ni は内部酸化層の母相を構成するとともに、内部酸化層/外層界面に Ni-(Fe) 合金として濃化する。酸化時間の経過とともに内部酸化層が成長

