

## TODAY

## 技術開発 — キーワードは「地球環境」 —



J F E スチール株式会社  
専務執行役員 スチール研究所長  
関田 貴司

一昨年から世界規模で経済状況、社会動向が急激に変化しており、各企業の研究開発部隊も何らかの影響を受けているのではないかと。弊所では、「10年先を見据えた革新的技術開発」を合言葉にして、プロセス技術、商品開発技術、共通基盤技術の専門集団毎に組織を分けた体制で研究開発を進めている。それぞれが異なる技術の極限を追求するためだが、つい「組織の壁」が現れてしまいがちだ。昨春、研究所長就任に際して「チームラボの精神で行こう」と所員に呼びかけた。改めて申し上げるまでもないが、鉄鋼製品とその製造プロセスは複雑であり、複数の専門家が共同で研究開発に取り組まなければならない時代になっている。最近の環境変化では組織横断活動の一層の促進が求められている。業種は違っても本誌読者の皆様も同様であろうと拝察する。検討対象が広がるにつれ、同業種間での共同研究、メーカーと顧客との共同研究へと規模が拡大する。規模の大小に拘わらず、とかく関係者の利害が完全に一致しない場合もあるが、関係者全員が納得するまで議論を尽くし協心戮力で進めることが肝要ではないか。

地球温暖化防止への取り組みは、まさに人類が大小さまざまな組織を越えた活動が求められる。国内では政権が変わり、2020年までに炭酸ガスの排出量を1990年比25%削減するという目標も出てきた。この目標値が適正か否かの議論もあってしかるべきであろう。金属の製錬・製造に関わ

る日本の業界は、長年にわたって経営資源を環境対策・研究開発に投資し、営々と技術を蓄積してきた。その結果、いずれも省エネルギー技術、炭酸ガス排出抑制技術は世界トップレベルで、生産効率も限界に近く技術的に世界を牽引するようになっていると自負する。これに比べると例えば一般家庭の省エネルギー、温暖化ガス排出抑止対策等まだまだメスを入れる余地があると考えるのは、製造業に身を置く人間であるがゆえの我が儘であろうか。最近折に触れて、環境問題、地球温暖化対策は地球規模で議論する必要がある、と申し上げている。どこで発生した炭酸ガスでもすぐに地球を駆けめぐら。炭酸ガスには国籍がないというのは単純明快な事実であるが、マスコミ、政府・行政での議論などではこの視点が時に欠ける場合があることが危惧される。日本の国益というものをしっかり考えた上で、業界、国境などの枠を超越した視点での議論が望まれる。

とはいえ、業界を挙げて世界的な削減目標達成に向けた活動を行っている中で、研究所が果たすべき課題には真摯にかつ果敢に取り組んでゆきたい。加工性に優れた高強度鋼板や高性能・高機能電磁鋼板は自動車の軽量化や電気製品の高効率化に寄与して地球温暖化ガス排出削減に貢献する。鉄鋼製造プロセスの効率化追求はエネルギー原単位を削減する。これらは鉄鋼業の研究開発が最終的に環境負荷低減に寄与することを意味し、また醍醐味でもある。地球規模の議論はその立場の皆さんに頑張ってもらい、一企業の研究所としては全所員が一丸となって、「逆境には必ずそれよりも大きな報酬の種が隠されている（ナポレオンヒル）」ものであり、「決意さえ堅固であれば、希望が実現しない事はない（周恩来）」と信じて環境負荷低減に寄与する研究開発に愚直に邁進したいと考えている。

NEDO「鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発」における高温クリープSGの活動(2)  
(先進高効率火力発電プラントへの適用が期待される新しい耐熱材料の開発について)

住友金属工業株式会社 総合技術研究所 副所長 五十嵐 正晃

1. はじめに

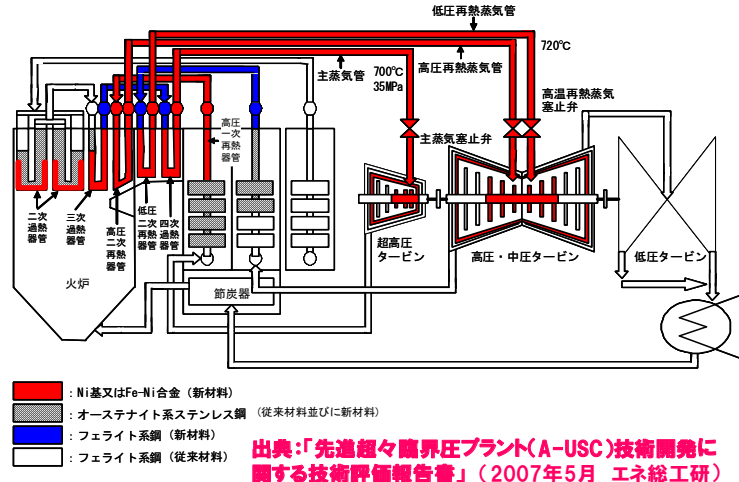
NEDO「鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発プロジェクト」高温クリープサブグループでは、CO<sub>2</sub>排出量の大幅削減に必須となっている火力発電の飛躍的な高効率化の実現を目指して、新しい高温材料を開発するための指導原理の提示と、長時間強度予測法の開発に取り組んでいる。

図1は資源エネルギー庁電力基盤整備課が推進する「先進超々臨界圧火力(A-USC)発電実用化要素技術開発」補助事業で検討されている700℃級プラント二段再熱システムの一部で、主蒸気700℃、35MPa、再熱蒸気720℃/720℃で熱効率は46%(HHV,送電端効率)が可能と試算されている<sup>1)</sup>。

高効率A-USC発電のボイラ構造部材には、クリープ強度に優れたNi基合金の大幅な適用が不可欠とされているが、ボイラ材料としては未経験であることと、強度と延性の両立が難しい等の課題があり、長期信頼性の検証が必要と考えられている(図2)。

また、プラントの経済性の観点

高効率A-USC発電システムの構成例と適用材料



出典:「先進超々臨界圧プラント(A-USC)技術開発に関する技術評価報告書」(2007年5月 エネ総工研)

図1 二段再熱 A-USC プラントシステムの一部<sup>1)</sup>

からは、従来のフェライト鋼やオーステナイト鋼を更に高温高压下でも使用できるように高性能化することが不可欠であり、同時にフェライト鋼では、近年顕在化した溶接継手部の強度低下問題の克服、オーステナイト鋼では新強化相による長時間強度の向上が必須の課題となっている。これらの実現には、従

来の延長線上での材料開発はもはや限界に来ており、想定される未知の高温高压下における各種材料のクリープ損傷機構、組織劣化挙動を基礎的に解明して、その抜本的な対策を施した新材料の開発が強く望まれている。また、一方で、プラントの長期間安定稼動が強く望まれており、そのためには新たに採用する新材料が使用中にどのような経時変化を生じて損傷劣化していくのかを高精度で測定・評価して、長時間(プラント設計には10万時間クリープ破断強度が使用される)の強度をこれまで以上に高精度で予測する技術の開発が求められている。

そこで本プロジェクトでは、最終目標として、700℃級A-USC発電用耐熱材料としてフェライト系鋼、オーステナイト系鋼およびNi基合金で、それぞれ、650℃、700℃、750℃において、10万時間のクリープ破断強度100MPaを可能とする耐熱合金設計指針を提示することと、溶接継手クリープ強度低減係数0.7以上の実現を目標に掲げ、更に、組織診断プラットフォームの構築に基づくFactor of 1.2(寿命予測

高温高压化を実現するためには

- 新高強度耐熱鋼の開発
- 高精度長時間強度予測技術の開発が必須

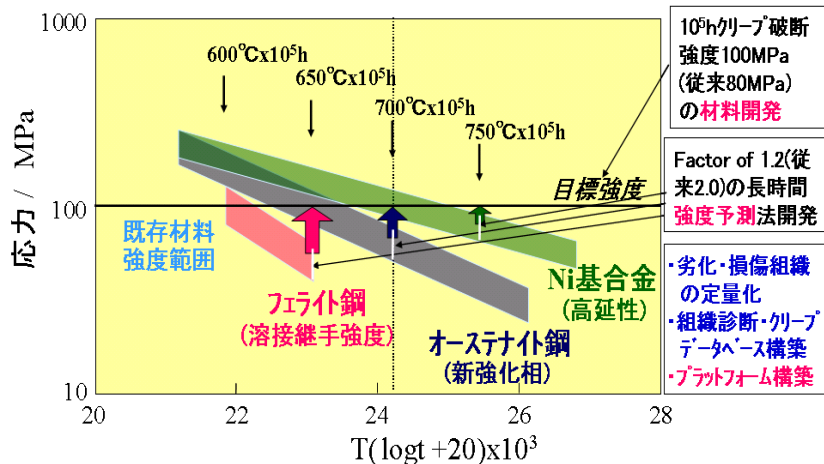


図2 高温高压化実現への課題

精度)の高精度クリープ強度予測法を開発することとした。

本報告では、これまでに得られた成果の中から、特に材料開発に関して新たに得られた知見や指導原理について概説し、本研究のさらなる可能性についてご紹介することとする。

## 2. フェライト系耐熱鋼の開発

既存の高強度フェライト系耐熱鋼では長時間側での強度低下、特に溶接継手部における Type IV 破壊(溶接熱影響部(HAZ)外縁細粒部で生じる破壊)を伴う急激な強度低下の克服が喫緊の課題である。本プロジェクトでは、NIMS の先導研究で明らかとなっているボロンの効果に注目して、溶接継手熱影響部におけるクリープ強度劣化機構を説明するとともに、母材の高強度化を同時に実現できる合金設計指針を提案するに至った。すなわち、焼きならし時に多量の BN が生成し、固溶ボロンがほとんど残らない成分系においては、溶接熱影響部外縁に細粒域が不可避免的に生成すること、細粒化抑制に重要なのは添加した全ボロン濃度ではなく固溶ボロン濃度であることを明らかにした。さらに 650℃ における溶接継手のクリープ破断試験を実施した結果、窒素無添加(11 - 17ppm 窒素)では、47ppm ボロンでも Type IV 破壊が抑制されること、また、160ppm ボロンと 85ppm 窒素の組み合わせでも Type IV 破壊は生じないが、既存鋼の P92 (20ppm ボロン、500ppm 窒素)では Type IV 破壊によって劣化が著しいことが明らかとなった。すなわち、焼きならし熱処理後に固溶ボロンが残るこ

とが Type IV 破壊抑制に不可欠であることが明らかとなった。

図 3 (a) は、Gr.92, Gr.92N, 90ppm ボロン添加 9Cr 鋼の HAZ 再現熱処理材について、650℃、110MPa におけるクリープ破断時間と HAZ 再現熱処理の加熱ピーク温度との関係を示したものである。Gr.92 は焼きならし焼戻し熱処理材で、Gr.92N は焼きならし熱処理材である。Gr.92N とボロン鋼の破断時間は、加熱ピーク温度によらず母材とほぼ同じであるのに対し、Gr.92 は  $A_{C3}$  温度付近で再現 HAZ 熱処理された場合に極小値を示す。加熱ピーク温度が  $A_{C3}$  温度付近の場合、Gr.92 は細粒化した。Gr.92N とボロン鋼は母材と同程度の粗粒組織を示す。高 B 添加 9Cr 鋼で細粒化が抑制される機構は、ボロンの粒界偏析による粒界エネルギー低下のため、加熱中に拡散型  $\alpha/\gamma$  変態における  $\gamma$  核生成が抑制され、せん断型の  $\alpha/\gamma$  逆変態が進行し、加熱前と同一の結晶粒形態になるためと考えられる。このため、HAZ でも十分な粒界析出強化が期待できる。一方、Gr.92 では、加熱中に通常の拡散型  $\alpha/\gamma$  変態が進行する。 $A_{C3}$  温度付近に加熱した Gr.92 の細粒組織を観察した結果を図 3 (b) に示すが、 $\alpha/\gamma$  変態によって生じた新たな粒界には析出物 ( $M_{23}C_6$ ) がほとんど見られなかった。Gr.92N では、焼きならし熱処理後に少量のオーステナイトが残留し、メモリー効果によって HAZ 再現熱処理前の組織に戻るため高ボロン添加鋼と同様に粗粒となった。加熱ピーク温度がさらに上昇すると、ボロン鋼では細粒化した領域が粒内に拡大していったが、細粒化しても寿命は

低下しないことが明らかとなった。また、Gr.92N にサブゼロ処理を施して残留  $\gamma$  をマルテンサイトに変態させると、細粒でしかも粒界に十分な  $M_{23}C_6$  が分布する組織が得られ、細粒であるにもかかわらずクリープ寿命は低下しなかった。以上の結果より、 $A_{C3}$  温度付近の加熱によりクリープ寿命が低下するのは、従来多くの研究者が考えていた単なる細粒化が主因ではなく、細粒化した新粒界には本来あるべき  $M_{23}C_6$  等の析出物が再析出していないことによる粒界析出強化機能の低下が主因であることが明らかとなった。

図 4 は上記の細粒化防止熱処理を施した実溶接継手の組織観察結果を示す。点線で囲んだ HAZ 外縁には、本来の細粒域が認められず、粗粒化が確認できる。すなわち、実大溶接継手においても熱処理によって細粒化しない組織を実現で

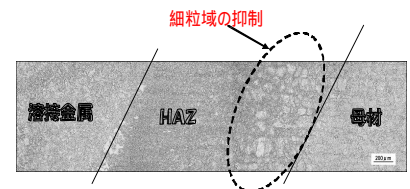


図 4 従来鋼 (ASME Gr.92) の実溶接継手の細粒化防止

きることを明らかにした。この結果、B を含有しない従来鋼 (ASME Gr.91) でも本技術を適用すれば、Type IV 損傷が生起せず、溶接継手のクリープ破断強度は母材と同等であり、溶接継手強度係数  $> 0.7$  の達成と、中間目標 650℃、3 万時間、100MPa 達成は十分可能と判断している。

一方、母材のクリープ強度のさらなる向上には、ボロンと窒素添加量の最適化が有効であることが明らかとなった。図 5 はボロン濃度を 130ppm に固定して窒素濃度を変えた 9Cr 鋼のクリープ寿命および最小クリープ速度を示す。窒素添加が 80ppm 程度でクリープ寿命が極大を最小クリープ速度が極小を示す。すなわち、焼きならし熱処理時に BN が生成しないボロン-窒素組成範囲内で窒素濃度が高いほど、例えば、ボロン濃度が 130ppm の場合は窒素濃度が 90ppm 程度でクリープ寿命が極大となることがわかった。溶接継手においても、焼き

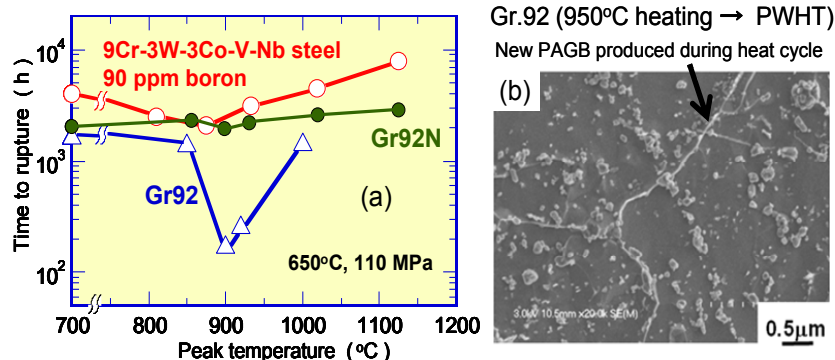


図 3 HAZ 再現熱処理材のクリープ破断寿命と HAZ 再現熱処理ピーク温度の関係



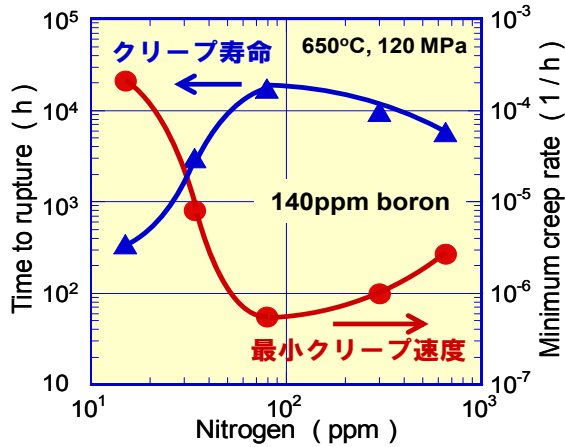


図5 高ボロン添加 9Cr 鋼 (9Cr-3W-3Co -0.2V-0.05Nb) 母材のクリープ破断特性に及ぼす N の影響

ならし熱処理後に固溶ボロンが残ることが Type IV 破壊抑制に不可欠なので、結局、溶接継手の Type IV 破壊を抑制し、母材のクリープ強度を向上させるには、BN が生成しないボロン-窒素組成範囲内で窒素濃度を高めることが合金設計指針となる。これらの知見を総合して、最終目標の達成を継続して検討していく。

### 3. オーステナイト系鋼の開発

オーステナイト鋼では従来の炭窒化物の析出強化に頼らない金属間化合物のみによる合金設計を志向している。目標は 10 万時間強度で、700°C、100MPa だが、その実現には、東工大の先導研究成果である速度論的かつ平衡論的な視点からのオーステナイト系新合金設計法を適用した。その重要な成果は、クリープ初期の GCP 型金属間化合物相 (Ni<sub>3</sub>Nb 等) の粒内析出と、クリープに伴う TCP 型金属間化合物相 (Laves) の粒界析出による粒界被覆率の増大の組み合わせによるクリープ抵抗の向上、加速域の遅延

延であり、その結果、クリープ破断時間が大幅に延長する指針が得られた (図 6)。このように炭化物析出を抑制して、TCP 型金属間化合物相による粒界析出強化を図ることが、低応力・長時間側において優れた高強度化に対して極めて重要な強化機構であることを実証し、既に 700 °C、3 万時間、100MPa の中間目標の達成に目処を得ている (図 7)。

さらに設計・提案された金属間化合物型新オーステナイト

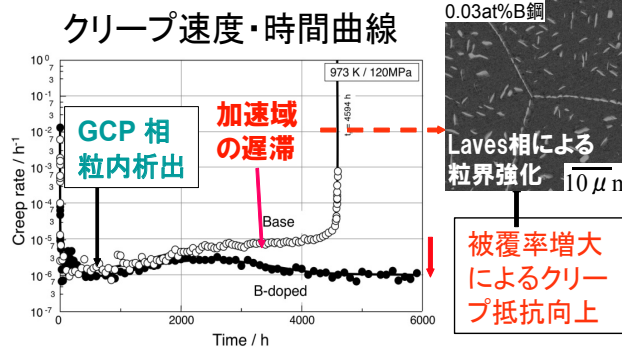


図6 金属間化合物強化オーステナイト鋼の粒界被覆率増大によるクリープ抵抗向上

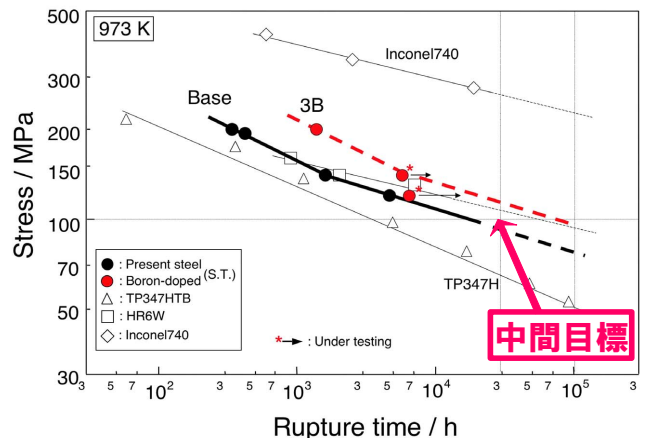


図7 金属間化合物強化オーステナイト鋼のクリープ特性



図8 金属間化合物強化型新オーステナイト系鋼の溶解インゴットと熱延板

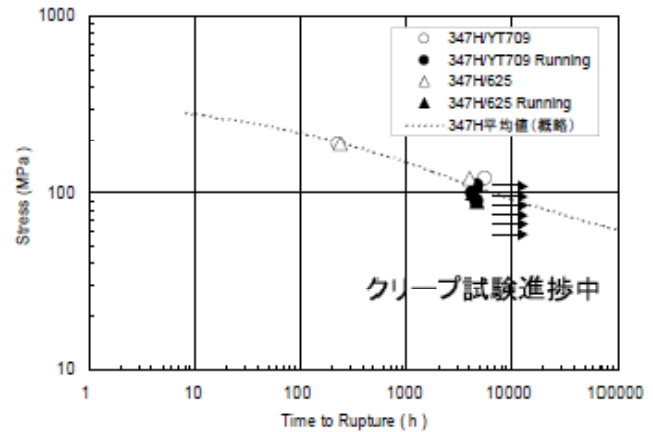


図9 Inconel625 オーバーマッチ溶接継手のクリープ特性 (700°C)

系鋼の実現性を確認するために、大型溶解インゴットを製作して、所定の加熱処理の後、熱間鍛造、熱間圧延にて健全な板材が製作できる試験条件の抽出に成功して、実機試作材での溶接継手試作、クリープ試験・評価に着手している (図 8)。

一方、オーステナイト系耐熱鋼溶接継手の課題である「溶接金属破断」抑制のため、母材よりもクリープ変形抵抗の高いオーバーマッチ溶材を使用して溶接継手を試作した (図 9)。温度加速クリープ破断試験では、溶接継手のクリープ破断寿命は、少なくとも 700°C においては、母材のクリープ破断試験結果 (図中実線) と同等であることが判明しており (図 9)、現在、更なる長時間試験を継続中である。また、クリープ破断材の破面観察では、母材部での破断を確認しており、溶接

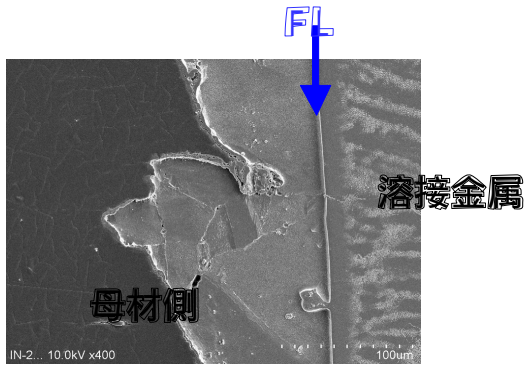


図10 Inconel625 オーバーマッチ溶接継手による溶接金属破断の抑制

金属破断が回避され、健全な溶接継手が得られる目処が得られつつある(図10)。なお、母材に対してオーバーマッチの度合いは慎重な検討が必要であり、延性低下させないクリープ強度のマッチングを考慮した溶接金属の開発は、実用化段階で重要な課題である。

#### 4. Ni 基合金の開発

Ni 基超合金は  $\gamma'$  相の析出強化により高温でもクリープ強度を確保することは困難ではない。しかしながら、ボイラ環境では、強度だけでなく延性も同時に要求されるため、その両立が可能かが当面の課題である。本プロジェクトでは、既存 Ni 基耐熱合金の詳細な組織解析により、当該環境における強化機構をまず解明し、Ni-20Cr をベース組成とするモデル合金を設計・試作して、粒子分散強化の速度論的検討により  $\gamma'$  粒内析出強化の最適化を検討した。

最終的な強度目標で掲げた 750 °C、10 万 時間 は、Larson-Miller パラメータ換算 ( $C=20$ ) で  $850^{\circ}\text{C} \times 600$  時間程度に対応する。そこで、850 °C での温度加速試験にて得られた応力破断時間曲線から、モデル合金の強度レベルを推定すると、6% Mo および 3.5% Nb 添加モデル合金にて、目標強度 100MPa を超えるものが得られており、既存合金 Alloy263 よりも優れたクリープ強度を示す可能性が得られた(図11)。750 °C ならびに 850 °C、50MPa のクリープ試験は継続中であるが、850 °C における曲線の傾きで 750 °C の強度を外挿すると、中間目標である 750 °C、3 万 時間、100MPa の達成は確実であり、あわせて最終目標達成の方向性も明確となった。一方、破断延性

をみると現状では 10% 程度であり、さらなる高延性化の検討が必要である。そこで、高温強度と破断延性の両立を目指して、クリープ損傷に伴う組織変化の挙動と  $\gamma'$  安定化元素の関係の詳細に調査することとした。

まずモデル合金のクリープ中断材の組織劣化過程を観察し、粒界への局所的応力集中と粒界  $\gamma'$  の PFZ(Precipitation Free Zone) 生成を観察して、組織弱化要因の一つと推察した(図12)。次に  $\gamma'$  安定化元素等のバランスでクリープ強度・延性バランスが改善することを確認し、850 °C 温度加速試験により、中間目標かつ破断延性 >20% を実現できる合金成分系に目処を得た(図13)。

Ni 基モデル合金の継手製作には液

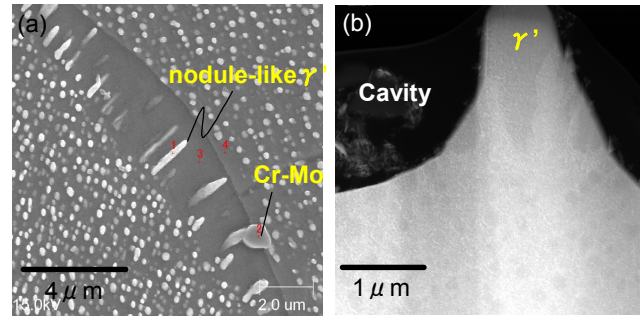


図12 Ni 基モデル合金のクリープ中断材組織 (a)SEM ミクロ組織、(b)HAADF-STEM 組織観察

相拡散接合を用いた。本モデル合金について、16mm  $\Phi$  丸棒接合試験片を加工して、液相拡散接合用合金箔 (3.5% B-Ni 基) を介在させて、液相拡散接合継手を試作した(図14 および 15)。液相拡散接合の等温凝固を完全に終了すること、および組織の均質化が生じていることを条件として、接合温度は 1200 °C 以上、保持時間 10 分以上が適当であり、接合応力は 10MPa が必要であることを確認した。接合部を組織観

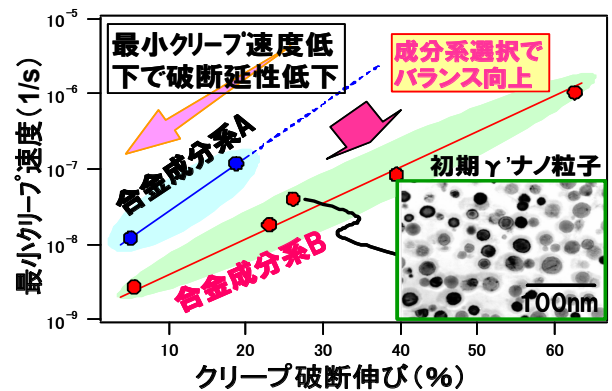


図13 Ni 基モデル合金の最小クリープ速度と破断伸びの関係

#### 中間目標(100MPa @ 750 °C x3万h)達成目処

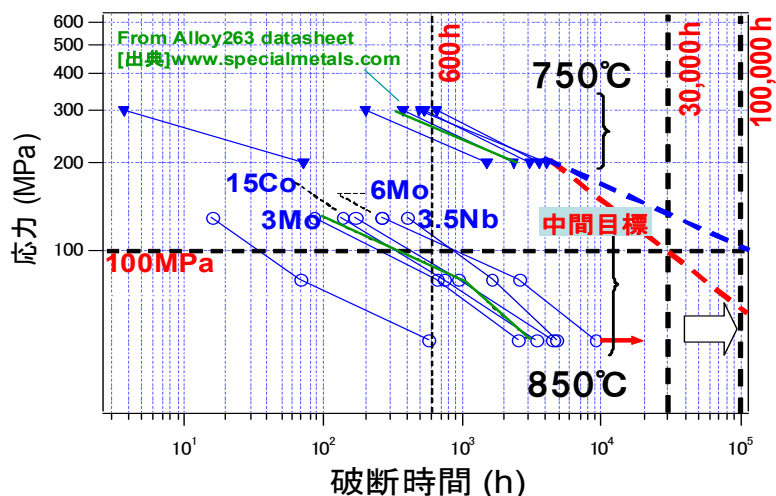


図11 Ni 基モデル合金のクリープ特性



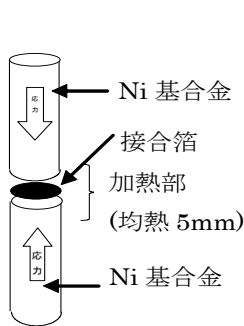


図 14 接合試験模式図

察すると母材と接合部の組織は完全な再結晶により光学顕微鏡では見分けが困難である(図 16)。また、室温引張り試験を実施し応力-歪み線図では、最高応力に到達してから破断する「安定破壊」が生じてい

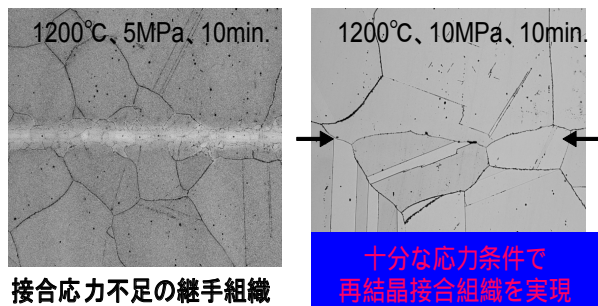


図 16 Ni 基モデル合金の液相拡散接合継手の光顕観察組織

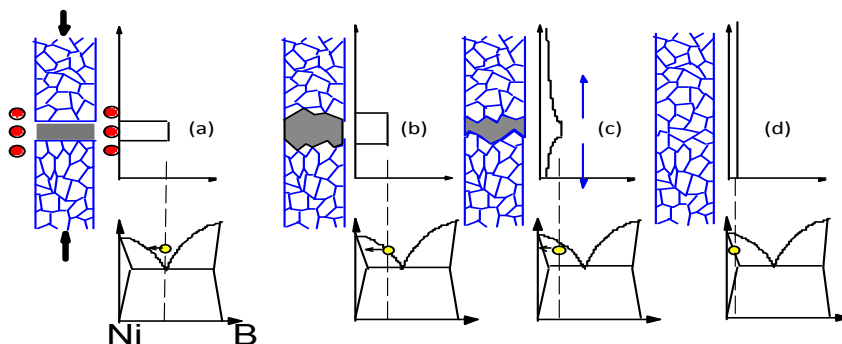


図 15 Ni-B 非晶質合金箔を使用した液相拡散接合の等温凝固課程  
(a) 接合前 (b) 接合温度に到達、箔溶解 (c) 拡散 + 等温凝固開始 (d) 等温凝固完了

ること、また一様伸びが 25%に達する高延性継手の実現に成功した。現在、同合金のクリープ特性を評価中であり、クリープ破断延性の詳細解析を進めている。

### 5. まとめ

以上に述べてきたように A-USC プラントに不可欠とされるフェライト鋼、オーステナイト鋼、Ni 基合金それぞれについて、目標強度の達成に必要な指導原理が得られ、その確認・検証を進めるに至っている。さらに溶接継手強

度の向上、高延性の両立等についてもそれぞれ機構解明に立脚した対策案の提示に繋がるデータが得られつつある。今後さらに研究開発を継続すること、併せて、今回はご紹介しなかった組織診断プラットフォームに基づく Factor of 1.2 の高精度強度予測技術の開発が実現すれば、火力発電の高効率化、クリーンコールテクノロジーの中核として位置づけられる A-USC 発電プラントの実現を強力にサポートできる材料基盤技術の確立が可能になると確信している。

### 参考文献

- 1) 先進超々臨界圧プラント技術開発調査委員会、「先進超々臨界圧プラント (A-USC) 技術開発」に関する技術評価報告書、(2007.5)

## 活動報告

### ■総務企画部

○戦略的基盤技術高度化支援事業「吸着・浮上機能を付与した超大型・軽量多孔質セラミック定盤の開発」の終了報告

平成 18 年 12 月に株式会社ナノテムが中心となって株式会社大菱計器製作所、長岡技術科学大学とともにスタートした同事業は 21 年 11 月をもって終了した。

本プロジェクトでは第 8 世代の液晶用マザーガラス G8(2,200 × 2,500mm) に対応した真空チャック式定盤のための大型多孔質セラミックスの焼成技術確立が最終

目標であった。18 年度 G5 対応 (1,200 × 1,500mm) 19 年度 G6 対応 (1,550 × 1,850mm) 焼成に引き続き、最終年度には更に大きな G8 サイズの焼成技術を確立した。焼成炉の棚板の改善と、焼成条件の最適化を行うことで、G8 サイズで 90% 以上の焼成歩留まり向上を図った。また最終的には多孔質セラミックスの機械物性値 (ヤング率) の向上 (150 から 200% UP) が実現した。

最終的には開発したセラミックス焼成体を加工して石定盤と張り合わせることで、右図のように G8 サイズの真空

チャック式セラミック定盤を作製することができた。

今後は液晶メーカー等のユーザー評価を経て、実用化に結びつけるとともに、他の応用についても検討していく予定である。(伊藤主席研究員)



本事業で作製した G8 サイズ多孔質セラミック定盤の外観写真 (約 3.4 畳の大きさ)

The Japan Research and Development Center for Metals

JRCM NEWS / 第 279 号

内容に関するご意見、ご質問は JRCM 総務企画部までお寄せください。本書の内容を無断で複写・複製・転載することを禁じます。

発行 2010 年 1 月 1 日

発行人 小紫正樹

発行所 財団法人 金属系材料研究開発センター

〒 105-0003 東京都港区西新橋一丁目 5 番 11 号 第 11 東洋海ビル 6 階

T E L (03)3592-1282 (代) / FAX (03)3592-1285

ホームページ URL <http://www.jrcm.or.jp/>

E-mail [jrcm@oak.ocn.ne.jp](mailto:jrcm@oak.ocn.ne.jp)