

# 高温強度と耐粒界腐食性を両立させたオーステナイト系 ステンレスボイラ用鋼管の開発

## Development of A New Austenitic Stainless Steel Boiler Tube with High Strength at Elevated Temperatures and Intergranular Corrosion Resistance

石塚 哲夫<sup>\*(1)</sup> 三村 裕幸<sup>\*(2)</sup> 森本 裕<sup>\*(3)</sup> 松本 光弘<sup>\*(4)</sup>  
*Tetsuo ISHITSUKA Hiroyuki MIMURA Hiroshi MORIMOTO Mitsuhiro MATSUMOTO*  
 永島 光二<sup>\*(5)</sup> 水本 学<sup>\*(6)</sup> 岡本 潤一<sup>\*(7)</sup>  
*Koji NAGASIMA Manabu MIZUMOTO Junichi OKAMOTO*

### 抄 録

火力発電ボイラ用の過熱器・再熱器管用として、低C-18Cr-9Ni-W-Nb-V-N鋼管(XA704)を新たに開発した。XA704は、従来鋼であるSUS347HTBと比較して、高温強度や粒界腐食感受性に遥かに優れ、同等の高温耐食性を有する。XA704の高いクリープ強度は、主にCrVNによる析出強化とWおよびNによる固溶強化によるものである。XA704は、約2年間にわたる実缶試験後の抜管調査結果により、長期間の使用に十分耐えるものであることが判明し、発電用火力設備の技術基準に火SUS347J1TBの名称で規格化された。本鋼管を火力発電ボイラの過熱器管、再熱器管として用いることにより、発電プラントの建設コスト低減等の面で非常に有利であると考えられる。

### Abstract

A new austenitic stainless steel boiler tube, 18Cr-9Ni-Nb-V-W-N (XA704), has been developed. The high temperature strength and the intergranular corrosion resistance of XA704 are superior to those of conventional tubes such as type 347H (JIS SUS347HTB). This excellent creep strength of XA704 is mainly due to precipitation strengthening by CrVN, and solid solution strengthening by tungsten and nitrogen. The result of the field test for 2 years indicated that XA704 would maintain its performance over a long period of time. Thus XA704 is suitable for use as a material for superheater and reheater tubes of thermal power boilers.

## 1. 緒 言

火力発電用ボイラで用いられる耐圧部材で最も高い温度となる過熱器や再熱器には、高い高温強度と耐高温腐食性が要求されるために、主にオーステナイト系ステンレス鋼管が用いられている。新日本製鐵(株)では既に、従来から使用されてきたSUS347HTBに比べて大幅に高温強度と耐高温腐食性を向上させたNF709<sup>1)</sup>(火SUS310J2TB)を超々臨界圧ボイラ用として開発している。しかし、NF709の基本成分は20Cr-25Niであるため18-8系ステンレス鋼と比較すると材料コストは上昇せざるを得ず、従来型の超臨界・亜臨界圧ボイラに使用した場合には高強度化によるメリットは得られない。

また、最近、材料コストを意識した18-8系での高強度ボイラ用鋼管がいくつか開発されているが、いずれも高強度を得るためにC量が高く設定されているにもかかわらず、Nb, Ti等のC固定元素がC

量に見合う分だけ添加されていないために粒界にCr炭化物が析出しやすく、粒界近傍にCr欠乏層が発生しやすいために粒界腐食感受性が高く(鋭敏化しやすい)。従って、そのような材料と、例えば火STBA29に代表されるような高強度フェライト系ボイラ用鋼管とを溶接した場合には、その後フェライト系材料に対して必要とされる溶接後熱処理(PWHT)によりオーステナイト系材料が鋭敏化するので、ボイラが運転開始するまでの期間に粒界割れが生じる懸念がある。

そのために従来は、その対策として熱影響部に防錆塗装をする、あるいは一旦SUS347HTB等の鋭敏化しにくいオーステナイト系材料を高強度フェライト系材料に溶接してPWHTを施した後に、高強度オーステナイト系材料を溶接する<sup>2)</sup>、等の手間のかかる工程が必要であった。

そこで、新日本製鐵では新たに、経済性を重視して基本成分を

\*<sup>(1)</sup> 鉄鋼研究所 鋼材第二研究部 主任研究員  
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511 TEL:(0439)80-3101

\*<sup>(2)</sup> 鉄鋼研究所 鋼材第二研究部 主幹研究員

\*<sup>(3)</sup> 鉄鋼研究所 接合研究センター 主任研究員

\*<sup>(4)</sup> 鋼管事業部 光鋼管部 マネジャー

\*<sup>(5)</sup> 鋼管事業部 光鋼管部 熱押・特殊管課長

\*<sup>(6)</sup> 日鐵住金溶接工業 研究所 主任

\*<sup>(7)</sup> 鋼管事業部 鋼管営業部 マネジャー

18-8系とした上で、耐粒界腐食性を確保するためにC量を低減させながらも、従来材よりも高い高温強度を有する発電ボイラ用鋼管XA704(火SUS347J1TB)を開発した<sup>4-7)</sup>。本稿ではXA704の成分設計の考え方、諸特性、および実用化の状況について述べる。

## 2. XA704の成分設計指針

開発鋼管の適用条件を蒸気温度600 (メタル温度650) に設定し、従来材であるSUS347HTBに対して、大幅に高い許容引張応力、同等の高温腐食・水蒸気酸化特性、および耐粒界腐食性を有することを目標とした。図1にXA704の成分設計指針を模式図にして示す。

基本成分は合金コストの抑制と、従来材と同程度の耐高温腐食性、水蒸気酸化性の確保のために、18Cr-9Niとした。また、耐粒界腐食性を確保するために、C量を0.03%程度まで低減した<sup>2)</sup>。

XA704の開発のポイントは、C量を低減させることによるクリープ強度の低下を如何に補うかにあった。NF709をはじめとした最近の高強度オーステナイトステンレス鋼管では、Cを0.07~0.10%含有しNbCおよびCrNbN(Z相)の析出強化で高強度化を達成している例が多い。XA704の開発に当たっては、Cに代わって析出強化を最大限に発揮させ、さらに固溶強化の効果も得るために、Nを高めの0.2%とした。Nbについては、多量添加しても固溶化熱処理温度を高めにできなければ粗大な未固溶Nb析出物が増えるだけで強度向上には寄与せず、XA704のような高N系の場合には現実的な固溶化熱処理温度の上限である1250 °Cでは図2に示すように0.3%以上添加しても強度向上には効果がない。

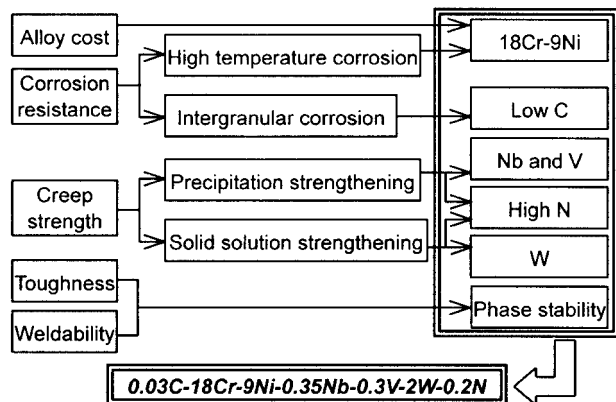


図1 XA704の成分設計指針  
Alloy design concept of XA704

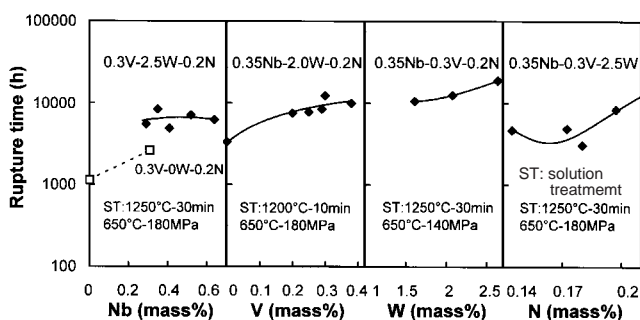


図2 クリープ破断時間におよぼす添加元素の影響  
Effect of Nb, V, W and N on creep rupture time for 0.03C-18Cr-9Ni steel

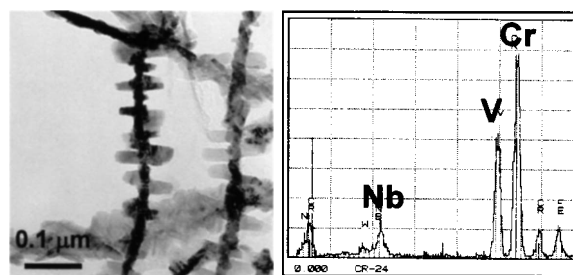


図3 実缶試験後の鋼中析出物(600 °C, 16 000h)  
Precipitates of XA704 after the field test at 600 °C for 16,000 h

表1 XA704の規格化学成分範囲と代表例  
Specified chemical composition of XA704 and an example (mass%)

C	Si	Mn	Ni	Cr	Nb	V	W	N
0.05 max	1.00 max	2.00 max	8.0 - 11.0	17.0 - 20.0	0.25 - 0.50	0.20 - 0.50	1.5 - 2.6	0.10 - 0.25
0.03	0.27	1.69	9.85	18.45	0.37	0.30	2.13	0.23

そのため、さらなる強度向上を目的に、種々の元素の効果を試験した結果、V添加が有効であることを発見した。Vは従来のオーステナイト系ステンレスボイラ用鋼には、Esshete1250<sup>8)</sup>を除いてほとんど添加されていない元素であった。それは、C含有量が高い従来のオーステナイト系ステンレスボイラ用鋼では、Vは炭化物として析出し、比較的短時間で凝集粗大化するために<sup>9)</sup>、長期間にわたる強化には有効でないと考えられていたためである。しかし、強化メカニズムを解明すべく析出物を解析した結果、XA704のような低C高Nの系ではVは窒化物として糸状に析出し、長時間側ではCrVN(Z相)として結晶粒内に凝集粗大化することなく微細、高密度に分散し、析出強化能が高いことが確認された<sup>4-7)</sup>(図3)。

V-Nb複合添加系においては、析出物はCrVNが主体であり、Nbはその中に取り込まれて析出する。CrVNは、NF709の析出強化で実績のあるCrNbNと同様に微細、高密度に析出しており、強度向上効果は同等以上にあることが期待できる。VがNbに対し有利な点は、より低い熱処理温度で、より多量に固溶させることができ、使用中の析出による強化を最大限利用できることにある。なお、VはVアタックを誘発するのではないかと誤解もあったが、0.5%以下の鋼中VがVアタックに全く関与しないことも確認された<sup>6)</sup>。さらに強度を高めるために、固溶強化元素としてWも添加した。図3に比較的長時間側でのクリープ破断時間におよぼす添加元素の影響を示す。V, WおよびNはクリープ破断強度の向上に有効であることがわかる。

その他、長時間使用後の靱性低下防止、耐水蒸気酸化性の確保、溶解性向上などを考慮して、XA704の規格化学成分範囲を表1に示すように決定した。

## 3. 開発鋼管の諸特性

### 3.1 クリープ破断特性および許容引張応力

図4に商用製造設備で製造したXA704鋼管、およびXA704の規格化学成分範囲内で実験室溶解し圧延した板材によるクリープ破断試験結果を示す。現在までに50 000時間を越える破断データが得られているが、応力-破断曲線は直線的に推移しており、長時間側で急激な破断応力の低下は認められない。図4のデータを用いてXA704

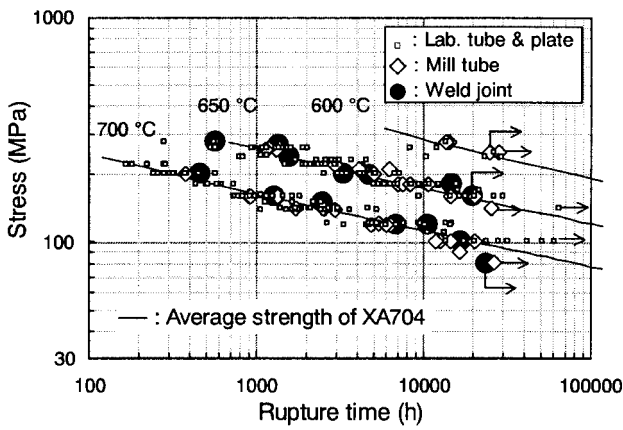


図4 XA704のクリープ破断特性  
Creep rupture strength of XA704

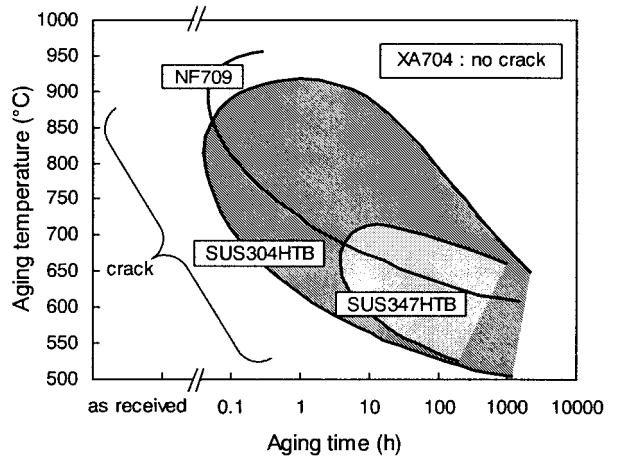


図6 粒界腐食試験結果  
Results of intergranular corrosion test of aged tubes

の推定クリープ破断強度をLarson-Miller法により解析した結果、650 -10万時間で121N/mm<sup>2</sup>との結果が得られた。この値は、NF709(火 SUS310J2TB)の650 -10万時間での推定クリープ破断強度とほぼ同等である。これらの試験結果等から許容引張応力を算出した結果を図5に示す。XA704の許容引張応力は、各温度でSUS347HTBよりも約30N/mm<sup>2</sup>高く、625 および650 において火SUS310J2TBとほぼ等しい。なお、この許容応力は、2002年度に改訂された「発電用火力設備の技術基準」にてXA704が火SUS347J1TBとして新規に規格化された際に認定された規格許容応力値である。

### 3.2 耐食性

XA704の開発目標であった優れた耐粒界腐食性は、JIS G 0575 (1980) 硫酸・硫酸銅腐食試験により確かめられた。図6に550~850 , 0.1~1000hの条件で熱処理した後のXA704, SUS304HTB、SUS347HTBおよびNF709の粒界割れ感受性を示す。XA704, SUS347HTB, NF709, SUS304HTBの順に耐粒界腐食性は良好で、特にXA704は本熱処理条件内で粒界割れを全く生じなかった。このことから、XA704は鋭敏化しにくいと言われているSUS347HTBに比べてさらに鋭敏化しにくい材料であると言える。

また図7に、従来の代表的な高強度・高C成分鋼である、火 SUS304J1HTB(0.10C-18Cr-9Ni-0.4Nb-Cu)と同等の化学成分で実験室溶解-圧延した板材を、XA704とともに650 ×2h空冷の熱処理条

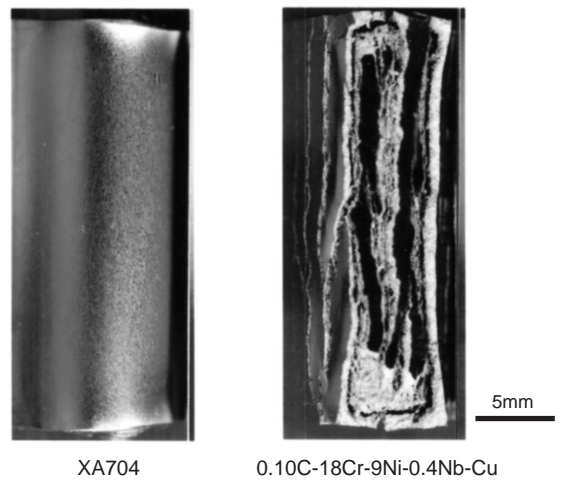


図7 粒界腐食試験後の割れ発生状況  
Appearance of the bended specimens after the intergranular corrosion tests

件で鋭敏化処理した後に、硫酸・硫酸銅腐食試験を実施した際の割れ発生状況を示す。XA704の粒界腐食感受性が0.10C-18Cr-9Ni-0.4Nb-Cu鋼と比較して格段に低いことがわかる。

次に、XA704の高温での耐食性を調査した結果を示す。図8は管外面の石灰による高温腐食を想定した試験結果であり、図9は管内面を想定した水蒸気酸化試験結果である。XA704はSUS347HTBとほぼ等しい高温腐食特性、および水蒸気酸化特性を有していることがわかる。これは、Cr量と結晶粒度がほぼ等しいためであると考えられる。

### 3.3 衝撃特性

図10にXA704の時効後の衝撃特性を示す。600~700 で最大10000hまで時効した後、0 でシャルピー試験を実施した。オーステナイト系ステンレス耐熱鋼で一般的に見られるように、時効時間と共にシャルピー衝撃値は低下した。しかし、700 ×10000hの時効後でも依然としてボイラ用鋼管として十分な靱性を維持していることがわかる。

### 3.4 溶解性および溶接材料

図11にXA704の溶接時の高温割れ感受性を評価するために、市販のSUS304およびSUS310Sの板を比較材として、バレストレイン試験を実施した結果を示す。XA704は凝固組織におけるフェライト量

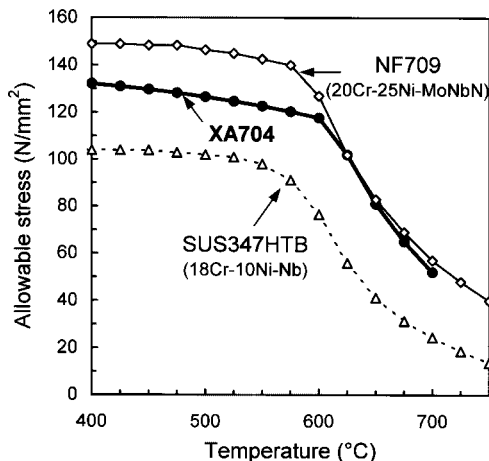


図5 XA704の許容引張応力  
Maximum allowable stress of XA704

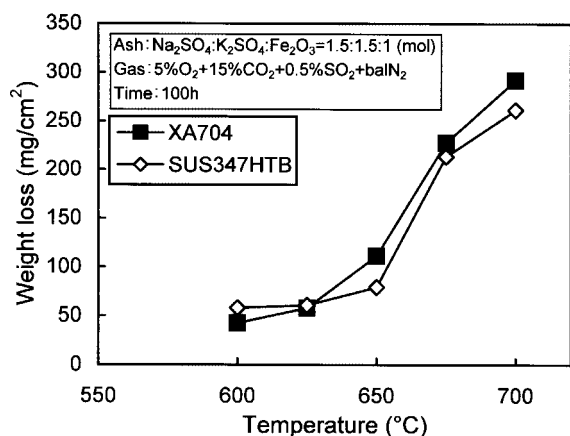


図8 高温腐食試験結果  
Hot corrosion resistance of XA704

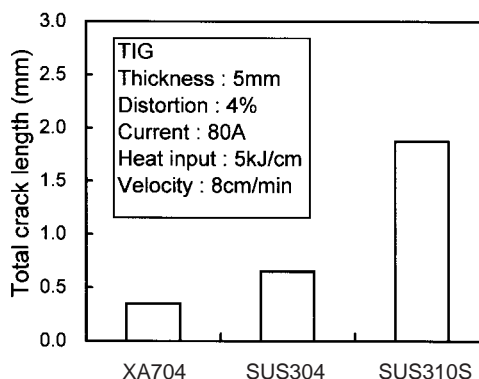


図11 バレストレイン試験結果  
Results of Varestreint test

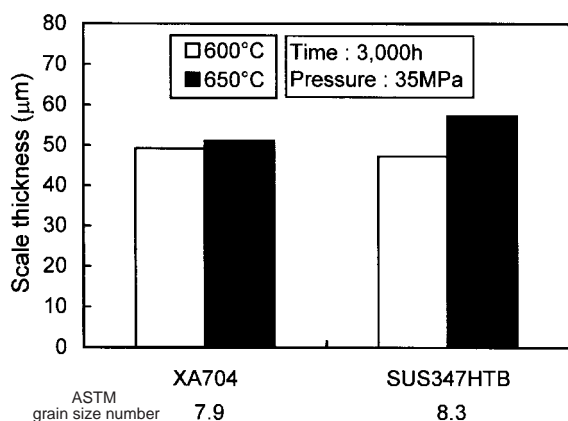


図9 水蒸気酸化試験結果  
Steam oxidation resistance of XA704

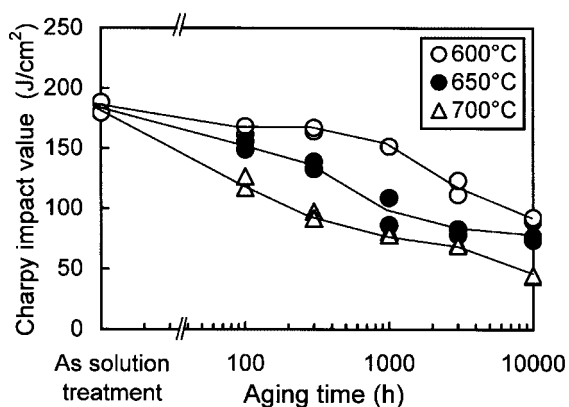


図10 XA704の時効後靱性  
Change in Charpy impact value at 0 after aging

を最適化した成分設計を行っているために、SUS304よりも高温割れ感受性が低いことがわかる。また、共金系溶接材料はGTAW用およびSMAW用のいずれについても既に開発済である。溶接継ぎ手のクリーブ破断特性は図4に示すように母材と同等の強度が得られている。

#### 4. 実用化状況

XA704は新日本製鐵東海7号ボイラの過熱器管として約2年間にわたって試験使用され、その後の抜管調査結果において材質的な劣化はほとんど認められず、長期間の使用に十分耐えるものであることが判明した<sup>9)</sup>。その結果を受けて、XA704は2002年度の「発電用火力設備の技術基準」の改訂の際に火SUS347J1TBの名称で規格化され、国内の火力発電ボイラに広く適用が可能となった。現在までに、大分製鐵発電所第9号発電設備をはじめとして、合計4基の火力発電設備に採用され、累計約250tの出荷実績がある。今後、海外の火力発電ボイラに適用可能とするために、現在アメリカASME、ASTM規格への登録に向けて準備を進めているところである。

#### 5. 結 言

以上のように、XA704は高い高温強度に加えて、優れた工作性を18-8系という経済的な成分系で達成したボイラ用鋼管である。国内での規格化が完了したことから、今後、従来型である超臨界・亜臨界圧ボイラの過熱器管、再熱器管としての適用が益々増えていくものと思われる。

#### 参考文献

- 1) 高橋常利ほか:鉄と鋼 .76 ,1131(1990)
- 2) 小若正倫:金属の腐食損傷と防食技術 .アグネ ,1983 p.395
- 3) 笹野林:配管技術 .42(11) ,17(2000)
- 4) Ishitsuka, T., Mimura, H.:JSME International Journal. A 45, 110(2002)
- 5) 石塚哲夫ほか:火力原子力発電 .54 ,34(2003)
- 6) Ishitsuka, T., Mimura, H.:Materials for Advanced Power Engineering. Liège, 2002
- 7) 石塚哲夫ほか:まてりあ .43 ,58(2004)
- 8) Orr, J., Nileswhar, V.:Stainless Steels '84. Göteborg, 1984, p.533
- 9) Murry, J. et al.:High-Temperature Properties of Steels. ISI Publication No.97. London, Iron and Steel Institute, 1967, p.403