

## 先進超々臨界圧 (A-USC) 発電用ボイラ鋼管の開発

## Development of Boiler Tubes and Pipes for Advanced USC Power Plants

仙波潤之*	岡田浩一	浜口友彰
Hiroyuki SEMBA	Hirokazu OKADA	Tomoaki HAMAGUCHI
石川茂浩	吉澤満	
Shigehiro ISHIKAWA	Mitsuru YOSHIZAWA	

## 抄 録

近年、蒸気温度を 700°C に上げることを目標とする、先進超々臨界圧 (A-USC) ボイラの実現を目指した技術開発が推進されている。A-USC ボイラに対応可能な高強度 Ni 基合金として HR6W と HR35 を開発した。両合金ともクリープ強度のみならず、クリープ延性、大径厚肉管の製造性、耐熱疲労特性を重視し、従来の Ni 基合金の析出強化相である  $\gamma'$  相によらない合金設計を行った。HR6W の 700°C における 10 万時間平均クリープ破断強度は 85MPa である。HR6W は長時間側においても、良好なクリープ破断延性や組織安定性を確認している。さらに、 $\gamma'$  相強化型の汎用 Ni 基 617 合金よりも、優れたクリープ疲労特性や耐 SR 割れ性を有することを実証した。HR35 は  $\alpha$ -Cr 相を主要析出強化相として活用している。700°C、10 万時間平均クリープ破断強度は 617 合金と同等以上であり、A-USC ボイラの主蒸気管として適用可能な強度を有している。

## Abstract

Development of advanced-USC (A-USC) boiler technology has been promoted in recent years, which features 700°C steam condition. HR6W and HR35, which can be applied for A-USC boilers, have been developed on the basis of unique alloy design; that is, these alloys employ precipitation strengthening of Laves and/or  $\alpha$ -Cr phases without  $\gamma'$  phase. The 10<sup>5</sup>h average creep rupture strength of HR6W at 700°C is 85MPa. Excellent creep rupture ductility and microstructural stability have been revealed even in the long-term creep deformation. Furthermore, it has also been clarified that they have superior creep-fatigue strength and high resistance to stress-relaxation cracking compared with  $\gamma'$  hardened Alloy617. The 10<sup>5</sup>h average creep rupture strength of HR35 at 700°C is comparable with Alloy617. It indicates that HR35 can be applied for main steam thick-wall pipes in A-USC boilers.

## 1. 緒 言

近年、石炭火力発電ボイラは、中国、インドをはじめ経済発展をめざす世界の新興国で建設ラッシュを迎えている。一方、日本国内においても東日本大震災で原子力発電への依存度が低下する中、その重要性は益々増加している。しかしながら、石炭火力は、他の発電方法と比較して単位発電電力量当たりの CO<sub>2</sub> 排出量が多く、地球温暖化抑制の観点から発電効率を向上させることが最重要課題である。日本では、1990 年代に世界に先駆け、蒸気温度 600°C 級の高効率石炭火力超々臨界圧 (USC: Ultra Super-Critical) ボイラを実用化している<sup>1)</sup>。さらに近年、蒸気温度を 700°C

に上げることを目標とする、先進超々臨界圧 (A-USC: Advanced Ultra Super-Critical) ボイラの実現を目指した開発が推進されている<sup>2,3)</sup>。蒸気条件の向上のためには、より過酷な高温環境下で使用可能な新しいボイラ用鋼管の開発が鍵を握る。

新日鐵住金(株)はこれまでにボイラ用鋼管として世界スタンダードとなっている SUPER304H® (火 SUS304JIHTB, ASME SA213 Code Case (CC) 2328) や TP347HFG (ASME SA213 TP347HFG) を開発し<sup>4)</sup>、USC ボイラの実現に大きく貢献してきた。さらに A-USC ボイラに対応可能な高強度 Ni 基合金 HR6W (ASME SB167 CC2684) および HR35 の開発実用化を進めている<sup>5)</sup>。2008 年度からは経済産業省の

\* 鉄鋼研究所 鋼管研究部 上席主幹研究員 Ph.D. 兵庫県尼崎市扶桑町 1-8 〒660-0891

補助を受け、国内ボイラメーカー、タービンメーカー、バルブメーカーと合同で、2016年度までの9年間におよぶ“先進超々臨界圧火力発電実用化要素技術開発”プロジェクトに参画し、これら開発材料の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℃蒸気の実缶試験を計画している<sup>6,7)</sup>。本報では共同プロジェクトで開発実用化試験中のHR6W、HR35の成分設計、金属組織、強度と諸特性について紹介する。

## 2. A-USCボイラ配管・伝熱管用Ni基合金の開発

### 2.1 HR6W

#### 2.1.1 成分設計

HR6Wの開発にあたっては、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、従来の高強度Ni基合金で活用されている $\gamma'$ 相(Ni<sub>3</sub>(Al,Ti))の析出強化によらない合金設計を行った。

まず、700℃級A-USCボイラの耐食性と金属組織安定性の観点から適正Cr量を23%とし、Ni-Fe-Mo-W系モデル合金を用いたクリープ強度と金属組織の検討を行った<sup>8)</sup>。Moを単独添加した場合、700~750℃で1万時間を越える長時間クリープ中に脆化相である $\sigma$ 相が多量に析出して強度とクリープ延性、耐熱疲労特性が著しく劣化する。一方、Wを単独添加した場合、適切なNi量を45%とすることで、長時間クリープにおいて $\sigma$ 相の析出を抑制し、安定な金属組織を得ることができた。さらに、比較的微細なFe<sub>2</sub>W型のLaves相がクリープ中に析出して優れた強化機構が活用

できることを状態図計算ならびに実験により確認した。

最終的に開発したHR6Wの最適成分を23Cr-45Ni-7Wとした<sup>9-11)</sup>。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化も活用している。

写真1はHR6Wの750℃、3000h時効材の抽出レプリカ組織である。長時間時効においても $\sigma$ 相が析出することなく、微細なLaves相およびM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>炭化物が析出している。図1はHR6Wの平衡析出量をThermo-Calcにより計算した結果である。Laves相は800℃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強化に寄与すると考えられる。

#### 2.1.2 クリープ破断強度と組織

図2にHR6Wのクリープ破断強度特性を示す。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緩やかであり、650~800℃の長時間側において安定かつ高いクリープ破断強度を実証した。ドイツTUV規格(VdTUV559/2)に登録されたHR6Wの10万時間平均クリープ破断強度は、118MPa(650℃)、85MPa(700℃)、62MPa(750℃)、42MPa(800℃)である。また、HR6Wは長時間側においても、良好なクリープ破断延性を確認している<sup>11)</sup>。

写真2に700℃、98MPaにおいて58798hで破断したHR6Wの光学顕微鏡組織(試験片平行部)を示す。粒界、粒内に多数の析出物が観察された。これらは主としてCr系炭化物(後述、透過型電子顕微鏡(TEM)組織にて

表1 HR6W鋼管のASME規格の成分仕様  
Chemical requirements of HR6W tubes and pipes for ASME standards

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



写真1 750℃、3000h時効材の抽出レプリカ組織  
TEM microstructure of extracted replica of HR6W aged at 750℃ for 3000h

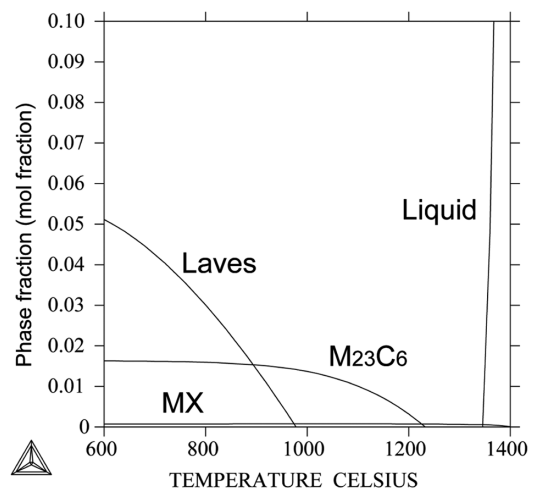


図1 Thermo-Calcにより計算したHR6Wの平衡析出量  
Phase fractions of HR6W computed by Thermo-Calc

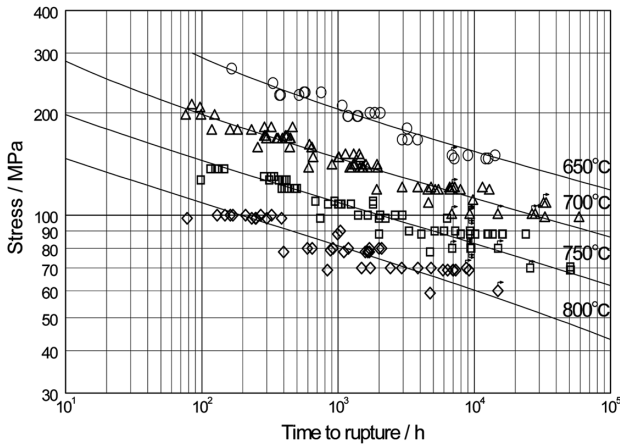


図2 HR6W のクリープ破断強度  
Creep rupture strength of HR6W

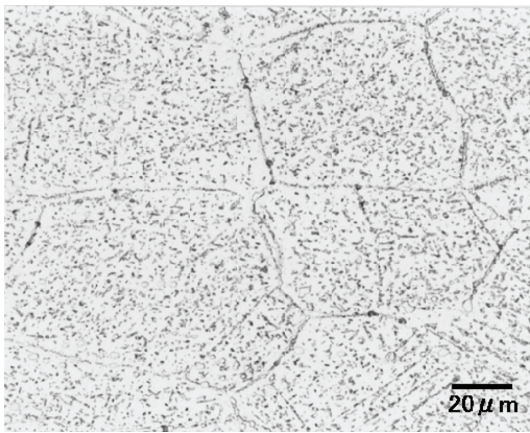


写真2 HR6W クリープ破断材の光学顕微鏡組織  
(700°C, 98MPa, 58798h)  
Optical microstructure of HR6W after creep rupture

$M_{23}C_6$  と同定) であり、 $\sigma$  相等の塊状の脆化相は認められなかった。また同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。同破断材の抽出レプリカの TEM 組織を写真 3 に示す。粒界析出物は  $M_{23}C_6$ 、粒内は写真 1 と同様に Laves 相および  $M_{23}C_6$  と同定された。また、700°C の長時間側においても、 $\sigma$  相は認められなかった。写真 3 の粒内に多量に観察される約 1 ~ 3 $\mu$ m の析出物は、Laves 相と同定された。この Laves 相には、極端な粗大化は認められなかった。W を含む Laves 相 ( $Fe_2W$ ) は、時間とともに徐々に微細析出し、平衡析出量に達するまでの時間が長い。長時間にわたって微細析出するため<sup>12)</sup>、安定して析出強化に寄与していると推定される。

### 2.1.3 実用性能

700°C における HR6W のクリープ疲労特性を、汎用 Ni 基合金の 617 合金と比較して図 3 に示す<sup>13)</sup>。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 617 合金より長い。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

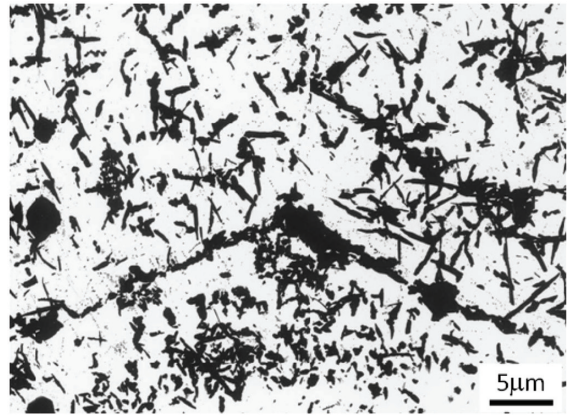


写真3 HR6W クリープ破断材の抽出レプリカ組織  
(700°C, 98MPa, 58798h)  
TEM microstructure of extracted replica of HR6W after creep rupture

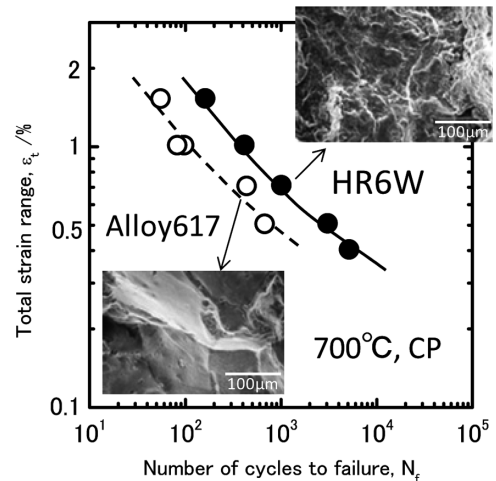
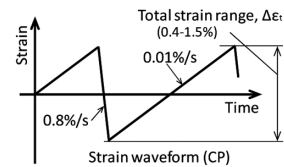


図3 HR6W と Alloy617 のクリープ疲労特性<sup>13)</sup>  
Creep-fatigue properties of HR6W and Alloy617

ている<sup>14)</sup>。HR6W のクリープ破断延性が高いことから、良好な耐クリープ疲労特性を示すと推察される。図中にクリープ疲労試験後の破面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。617 合金では、破断面の全面が粒界破壊しているのに対し、HR6W では、粒内破壊が多く認められた。617 合金に比べ、HR6W は破断延性が高く、耐クリープ疲労特性の優位性を示唆している。

617 合金に代表される  $\gamma'$  相強化型の高強度 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) が問題となっている<sup>15)</sup>。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  $1.25 \times 10^{-3}s^{-1}$  程度) では、617

合金も良好な延性を示し、HR6W と大きな差は認められない。SR 割れが生じる遅い歪速度の高温変形を再現するため、歪速度を通常の 1/1000 ( $1.0 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ ) とした極低歪速度引張試験を実施した。

結果を図4に示す<sup>16)</sup>。A-USC ボイラ用鋼管として使用される温度域 700~750℃において、HR6W は、高い破断延性を示す。実際の SR 割れ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℃、1000h 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<sup>16)</sup>。HR6W には SR 割れは認められなかった。一方、617 合金では、顕著な SR 割れが認められた。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判断した。本試験により、HR6W の優れた耐 SR 割れ性を実証した。

図5に650℃で実施した合成石灰による高温腐食試験

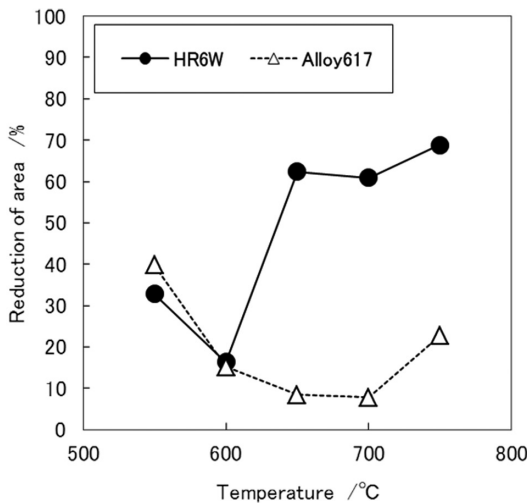


図4 極低歪速度引張試験による破断絞り<sup>16)</sup>  
Rupture ductility by extra low strain-rate tensile tests

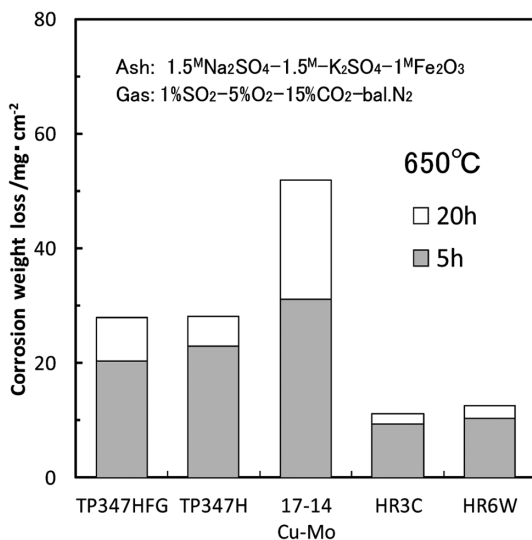


図5 HR6W と各種オーステナイト鋼の高温腐食特性  
High temperature corrosion properties of HR6W and other austenitic steels

結果を示す。HR6W は、ボイラ用鋼管として広く使われている HR3C (25Cr-20Ni-Nb-N) とほぼ同等の良好な耐食性を有している。

開発した HR6W は、熱間加工性に優れており<sup>17)</sup>、これまでに実用サイズの大径厚肉管を試作製造し、良好な製造性を確認した。写真4にその一例を示す。本試作大径厚肉管は経済産業省のプロジェクトにおいて再熱器のヘッダ部分のモックアップ製作用に提供した。

## 2.2 HR35

### 2.2.1 成分設計

A-USC ボイラの主蒸気管には、HR6W を上回る高温強度を有する材料が要求されている。HR6W と同様に、大径厚肉管の優れた延性、耐熱疲労性と加工性を付与するために、 $\gamma'$  相の析出強化によらない高強度 Ni 基合金を設計した<sup>18)</sup>。図6に Thermo-Calc により計算した Cr-Ni-Fe-7W 擬四元系の 750℃における等温断面図を示す。HR6W (23Cr-45Ni) をさらに高 Cr、高 Ni にすることにより、Laves 相の微細析出に加えて、 $\alpha$ -Cr 相(微細析出物)が安定となる。開発した HR35 は、30Cr-50Ni をベース組成とし、 $\alpha$ -Cr 相



写真4 試作した HR6W 大径厚肉管の外観 (635mm 径 × 72 mm 厚)

Appearance of HR6W thick-wall pipe

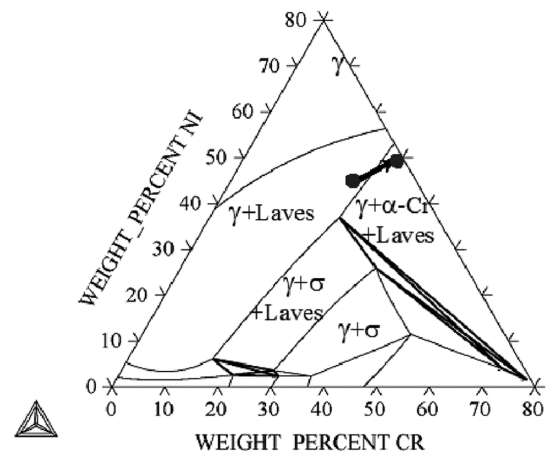


図6 Thermo-Calc により計算した Cr-Ni-Fe-7W 系等温断面図 (750℃)  
Calculated phase diagram of Cr-Ni-Fe-7W system

を高温クリープ中に微細析出させ、主要強化相として活用することにした。また、HR35は、Wを4~6%、Tiを0.8%とすることにより、 $\alpha$ -Cr相、Laves相、 $M_{23}C_6$ 炭化物に加え、微細なNi<sub>3</sub>Tiの析出強化も活用している。

写真5は、HR35のクリープ破断材のねじ部(750℃, 127MPa, 2527h)の抽出レプリカTEM組織である。棒状析出物が、 $\alpha$ -Cr相であり、粒内に均一微細に高密度で析出している。エネルギー分散型X線分光法(EDX)による組成分析例を合わせて示す。開発したHR35の $\alpha$ -Cr相には少量のNi, Wが固溶していることが明らかとなった。

2.2.2 クリープ破断強度, 組織と諸特性

図7に、HR35のクリープ破断強度特性を示す。最長2万時間を越えるクリープ破断データを蓄積しており、さ

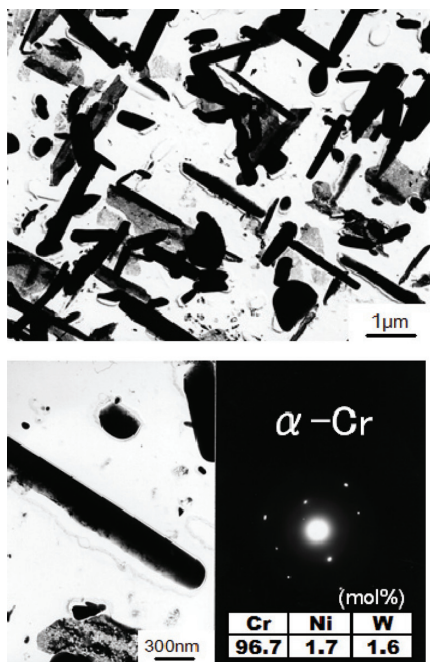


写真5 HR35 クリープ破断材の抽出レプリカ組織 (750℃, 127MPa, 2527h)

TEM microstructure of extracted replica of HR35 after creep rupture

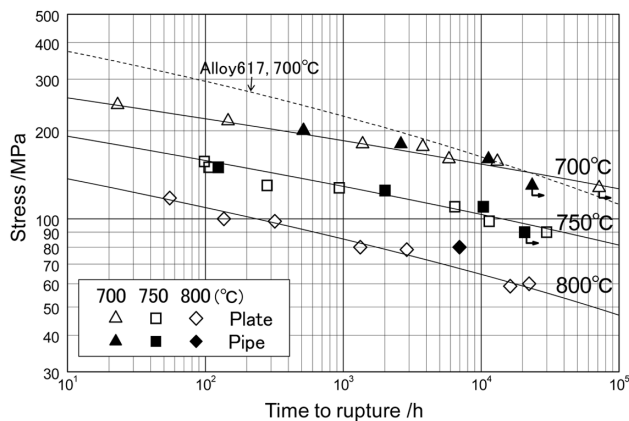


図7 HR35のクリープ破断強度  
Creep rupture strength of HR35

らに長時間試験を継続評価中である。700℃における617合金の平均クリープ破断強度(出典:ECCC data sheet)を、図中に点線で示す。HR35の700℃, 10万時間平均クリープ破断強度は、617合金と同等以上と考えられる。また、HR35の応力-破断時間線図の勾配は緩やかであり、700~800℃の長時間側においても安定したクリープ破断強度を示す。さらに長時間側のクリープ破断延性は、十分良好であることを確認している<sup>18)</sup>。

写真6に、HR35の長時間クリープ破断材(700℃, 157MPa, 13110h)の光学顕微鏡組織を示す。 $\sigma$ 相等の脆化相は認められず、良好な金属組織安定性を実証した。写真7は、同破断材の薄膜TEM組織である(上:粒界,下:粒内)。SEM観察の結果と合わせ、粒界は、析出物で密に被覆されている。析出物は主として、 $M_{23}C_6$ 炭化物と同定された。粒内の棒状析出物が $\alpha$ -Cr相であり、顕著な粗大

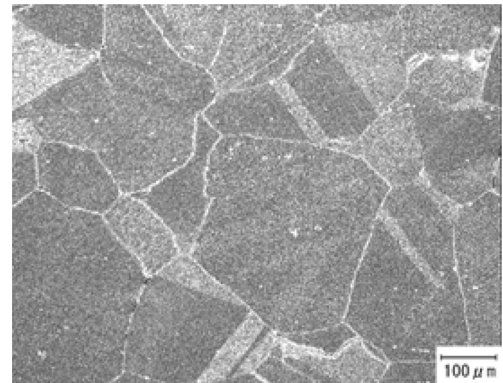


写真6 HR35 クリープ破断材の光学顕微鏡組織 (700℃, 157MPa, 13110h)  
Optical microstructure of HR35 after creep rupture

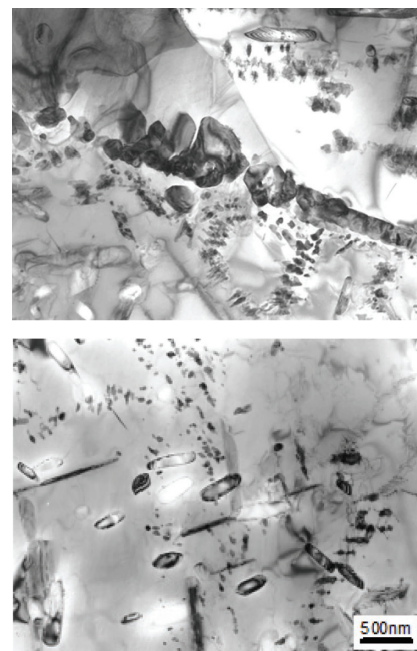


写真7 HR35 クリープ破断材の薄膜TEM組織 (700℃, 157MPa, 13110h)  
TEM microstructure of HR35 after creep rupture

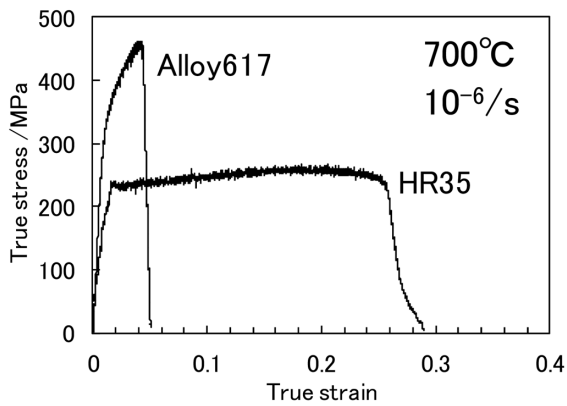


図8 極低歪速度引張試験による応力-歪曲線  
S-S curves obtained by extra low strain-rate tensile tests

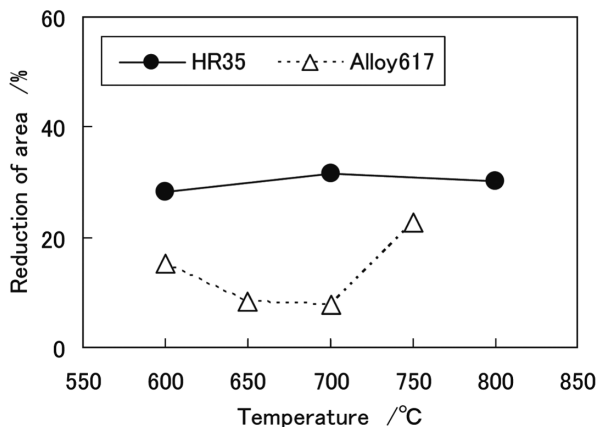


図9 極低歪速度引張試験による破断絞り  
Rupture ductility by extra low strain-rate tensile tests

化は認められなかった。

次に、SR割れ感受性を評価するために、歪速度  $1.0 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  とした極低歪速度引張試験を行い、破断延性を評価した。700°Cにおける応力-歪曲線を図8に、600~800°Cでの破断絞りを図9に示す。HR35と617合金の高温引張延性には顕著な差が認められた。617合金に比べHR35の延性は十分高く、良好な耐SR割れ性を有していると推察される。

HR35の熱間加工性はAlloy617に比べて良好である。350mm径×40mm厚の大径厚肉管を試作製造し、評価した(写真8)。図7に示す試作大径管のクリーブ破断強度は、実験室の板試験材の強度とほぼ同等であることを実証した。さらに長時間クリーブ強度を継続して評価中である。

### 3. 経済産業省プロジェクトにおける評価

新日鐵住金は、経済産業省の補助を受けた“先進超々臨界圧火力発電実用化要素技術開発”プロジェクトに参画し、A-USCボイラ用合金管の実用化研究を推進している。2008年度~2012年度までの5年間で、要素技術開発期間である。HR6W、HR35を含む共通試験材について、新日鐵住金は母材特性、ボイラメーカーは継手特性を分担して



写真8 試作したHR35大径厚肉管の外観(350mm径×40mm厚)  
Appearance of HR35 thick-wall pipe

評価している。HR6W、HR35については、板材、大径厚肉管、小径管の母材、溶接継手(617合金用汎用溶接材料を使用)それぞれについて、各種評価試験を実施している。母材および溶接継手とも、実用上、優れた特性が実証されつつある<sup>19)</sup>。

### 4. 結 言

蒸気温度700°C級を目指すA-USCボイラ用高強度Ni基合金として、HR6W(ASME SB167 CC2684)およびHR35を開発した。その成分設計指針、クリーブ破断強度と金属組織、実用性能についてまとめた。これらの開発合金が世界に先駆けて700°C級A-USCボイラの実現に大きく貢献するものと期待される。

#### 参考文献

- 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 (10), 1217 (2001)
- 2) Blum, R., Bugge, J.: Proc. of 6th Int. Conf. on Advances in Material Technology for Fossile Power plants. 2010, p. 1
- 3) 福田雅文, 斎藤英治: 火力原子力発電. 60 (10), 961 (2009)
- 4) 榎木義淳, 寺西洋志, 伊勢田敦朗, 吉川州彦: 住友金属. 42 (4), 260 (1990)
- 5) Igarashi, M., Semba, H., Yonemura, M., Hamaguchi, T., Okada, H., Yoshizawa, M., Iseda, A.: Proc. of 6th Int. Conf. on Advances in Material Technology for Fossile Power plants. 2010, p. 72
- 6) 福田雅文: 日本機械学会誌. 114 (4), 244 (2011)
- 7) 福田雅文他: 火力原子力発電. 62 (10), 731 (2011)
- 8) 榎木義淳, 吉川州彦: 学振123委員会研究報告. 27 (3), 45 (1986)
- 9) Sawaragi, Y., Hayase, Y., Yoshikawa, K.: Proc. of Int. Conf. on Stainless Steel. Chiba, 1991, ISIJ, p. 633
- 10) 仙波潤之, 五十嵐正晃, 山寺芳美, 伊勢田敦朗, 榎木義淳: 学振123委員会研究報告. 44 (2), 119 (2003)
- 11) Semba, H., Okada, H., Igarashi, M.: Proc. of 5th Int. Conf. on Advances in Material Technology for Fossile Power plants. 2007
- 12) 岡田浩一, 仙波潤之, 石川茂浩, 吉澤満: CAMP-ISIJ. 25,

- 1192 (2012)
- 13) 野口泰隆, 宮原光雄, 岡田浩一, 五十嵐正晃, 小川和博: 材料. 57, 569 (2008)
- 14) Manson, S. S.: Fatigue at Elevated Temperatures. ASTM STP 520. ASTM, 1973, p. 744
- 15) Speicher, M. et al.: Proc. of 3rd Symp. on Heat Resistant Steels and Alloys for High Efficiency USC Power Plants. 2009
- 16) Okada, H., Hirata, H., Semba, H., Igarashi, M.: Proc. of 8th NIMS-MPA-IfW Workshop on Advances in High Temperature Materials for High Efficiency Power Plants. 2010, Japan
- 17) Iseda, A., Okada, H., Semba, H., Igarashi, M.: Proc. of Symposium on Heat Resistant Steels and Alloys for USC Power Plants. Korea, 2007, p. 229
- 18) Semba, H., Okada, H., Igarashi, M., Hirata, H., Yoshizawa, M.: Proc. of 9th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering. 2010, p. 360
- 19) 火力原子力発電技術協会, 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. 2012年10月30日



仙波潤之 Hiroyuki SEMBA  
鉄鋼研究所 鋼管研究部  
上席主幹研究員 Ph.D.  
兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891



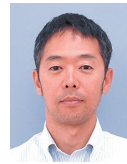
岡田浩一 Hirokazu OKADA  
鉄鋼研究所 鋼管研究部  
主幹研究員 博士(学術)



浜口友彰 Tomoaki HAMAGUCHI  
鉄鋼研究所 鋼管研究部  
主任研究員



石川茂浩 Shigehiro ISHIKAWA  
鉄鋼研究所 水素・エネルギー材料研究部  
主任研究員 博士(工学)



吉澤 満 Mitsuru YOSHIZAWA  
尼崎製造所 カスタマー技術部 製品技術室  
主幹 博士(学術)