

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760547

研究課題名（和文） 有害相の動的析出機構解明に基づく耐熱材料の高信頼化

研究課題名（英文） Highly reliable heat resistant materials based on clarification of dynamic precipitation mechanism of harmful phase

研究代表者

澤田 浩太 (SAWADA KOTA)

独立行政法人物質・材料研究機構・材料信頼性評価ユニット・主任研究員

研究者番号：00354225

研究成果の概要（和文）：高効率石炭火力発電プラントの配管は、配管内を流れる高温・高圧の蒸気に数十年の間、耐える必要がある。しかし、数年間の使用中に配管材料の金属組織中に有害析出相が生成し、材質が変質することが問題となっている。そこで、この有害析出相の数や大きさが使用中に変化する様子を調査し、有害性が顕在化する時期を明らかにした。さらに、高温・高圧の蒸気によって配管材料に負荷される力が大きい場合、有害析出相が多量に生成することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：It is necessary for pipes of thermal power plants to resist steam with high temperature and pressure for several tens of years. However, harmful precipitates form after operating of power plants for several years, leading to degradation of materials. Changes of number density and size of harmful precipitates during using of pipes were investigated. It was clear that the formation of harmful precipitates was pronounced after about six years. Applied stress due to the steam with high temperature and pressure promoted the formation of harmful precipitates.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2011年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：火力発電プラント、配管、クリープ強度、材質劣化、有害析出相

1. 研究開始当初の背景

(1) 社会的背景

高効率石炭火力発電プラントの配管等の材料として多量に使用されている高クロムフェライト耐熱鋼では、その長時間クリープ強度の低下が指摘され、強度低下原因の究明が行われた。高クロムフェライト耐熱鋼のうち、クロム含有量の高い鋼種（12Cr 鋼）のクリ

ープ強度低下原因の一つは、Z 相と呼ばれる複合窒化物の析出による強化相である MX 炭窒化物の消失である。実際、長時間クリープ強度低下が顕著なため、12Cr 鋼の許容応力は引き下げられた。一方、高クロムフェライト耐熱鋼のうち、クロム含有量の低い 9Cr 鋼では、長時間クリープ強度低下は顕著に起こらないため、許容応力の大幅な見直しは行われ

なかった。しかし、9Cr 鋼においても、より長時間のクリープデータが取得され始め、長時間クリープ強度の低下が指摘されていた。但し、12Cr 鋼とは異なり、9Cr 鋼では Z 相の析出などは顕著に起こらないと考えられていた。9Cr 鋼は国内の高効率石炭火力発電プラントにおいて大量にかつ長期間使用されていたため、許容応力の見直しの必要性について判断するために、9Cr 鋼における長時間クリープ強度低下原因の解明が急務であった。

(2) 学術的背景

有害相である Z 相の析出の駆動力は、クロム含有量が多いほど大きいことが報告されている。このことから、高クロムフェライト耐熱鋼のうち、クロム含有量の低い 9Cr 鋼では、Z 相析出は顕著には生じないと考えられていた。しかし、Z 相は熱力学的に安定な最終平衡相であるため、9Cr 鋼であっても Z 相の析出が顕著になる時間域があることは容易に想定される。さらに、Z 相については、クリープ破断材においてその析出の有無を検討することが多く、クリープ変形の素過程と Z 相析出との関連は必ずしも明確ではなかった。

2. 研究の目的

9Cr 鋼のうち、代表的な改良 9Cr-1Mo 鋼について、クリープ変形に伴う Z 相の析出および MX の消失過程を調査し、Z 相析出のクリープ変形素過程への影響を明らかにすることを第一の目的とした。さらに Z 相析出に及ぼす応力あるいはひずみの影響を明らかにすることで、Z 相の動的析出機構を解明することを第二の目的とした。

3. 研究の方法

(1) 材料

供試材は、改良 9Cr-1Mo 鋼 (ASME T91) で、焼きならし条件：1050°C・10min 空冷、焼戻し条件：765°C・30min 空冷である。初期の硬さは HV235、旧 γ 粒径は約 10 μm である。

(2) クリープ試験

600°C・70MPa の条件で、大気中・一定荷重でクリープ中断試験および破断試験を実施した。中断時間は、9, 992h、30, 030h、50, 064h および 70, 000h である。なお、破断時間は 80, 736. 8h であった。

(3) 組織観察

クリープ中断および破断試験片の平行部 (応力負荷部) およびねじ部 (応力無負荷部) から、透過型電子顕微鏡観察用の薄膜、走査透過型電子顕微鏡の EDX による元素マッピング用にカーボン抽出レプリカ膜を作製した。

(4) 高温硬さ試験

クリープ中断試験片のねじ部から 5mm×5mm×10mm の試料を切り出し、下記条件で高温硬さを測定した。

加熱速度：20°C/min

保持時間：5 分

荷重負荷時間：30s

試験荷重：1kg

真空中試験： 3×10^{-5} Torr

測定温度：室温、300°C、500°C、550°C、600°C、650°C

(5) 調査項目

転位組織 (転位密度、ラス幅)、Z 相および MX 炭窒化物の析出数密度、サイズのクリープ時間の増加に伴う変化を測定した。特に Z 相および MX 炭窒化物については、クリープ中断試験片のねじ部と平行部の比較をすることで、応力あるいはひずみの効果を検討した。

4. 研究成果

(1) クリープ試験結果

改良 9Cr-1Mo 鋼の応力-破断時間曲線を図 1 に示す。600°C あるいは 650°C では、低応力・長時間域のクリープ強度は、高応力・短時間域の強度トレンド (点線) から大きくずれ、早期破断することが分かる。

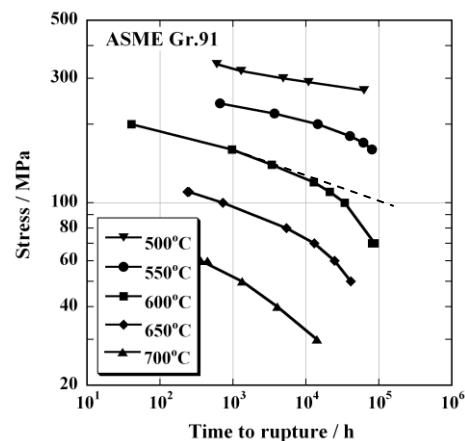


図 1 改良 9Cr-1Mo 鋼の応力-破断時間曲線

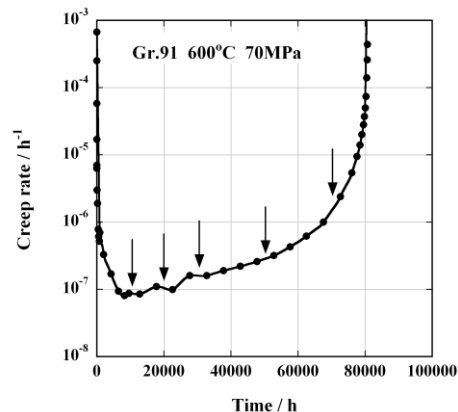


図 2 600°C・70MPa におけるクリープ速度-時間曲線

そこで、低応力・長時間域に相当する 600°C・70MPa でのクリープ速度-時間曲線を図 2 に示す。図中の矢印で示す時間でクリープ試験を中断したものをご時間に対応する本数作製した。

(2) 転位組織観察

図 3 にクリープ変形の進行にともなうマルテンサイトラス組織の変化を示す。クリープ試験前は微細なラス組織が認められる。約 50,000h 中断材では、一部ラス組織の回復が進行している。さらに 70,000h では、等軸化したサブグレイン組織が認められる。破断材では、観察視野内全面で等軸化したサブグレインが形成されている。図 4 にサブグレインサイズとサブグレイン内の転位密度のクリープ変形に伴う変化を示す。サブグレインサイズおよび転位密度はクリープの進行に伴いそれぞれ増加および減少する。ただし、70,000h まではその変化が小さく、同時間以降でサブグレインサイズおよび転位密度は急激に増加および減少する。サブグレインサイズや転位密度の変化は、クリープひずみの変化に対応することが知られている。実際、600°C・70MPa でのクリープ曲線では、約 70,000h までは、クリープひずみの増加は小さく、同時間以降で急激にひずみ量が増大することを確認している。

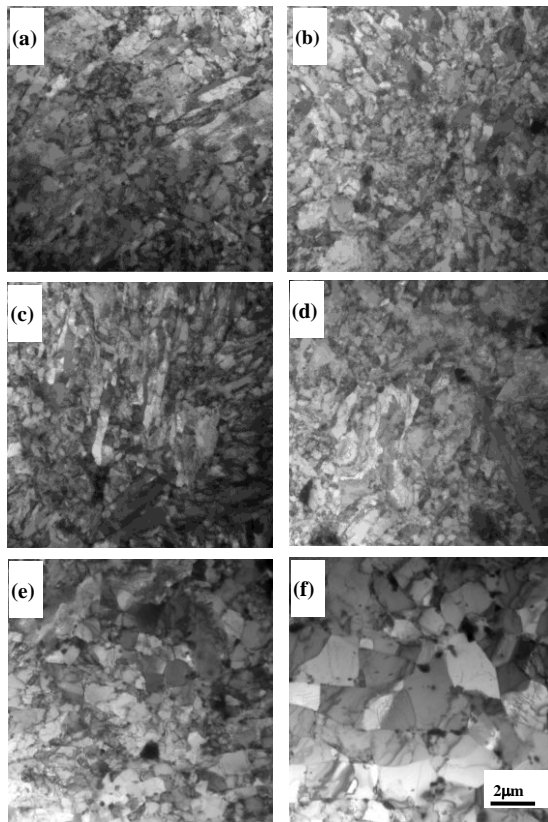


図 3 クリープ試験前、クリープ中断試験片および破断試験片の透過型電子顕微鏡像
(a) 試験前, (b) 9,992h, (c) 30,030h, (d) 50,064h, (e) 70,000h, (f) 80,736.8h

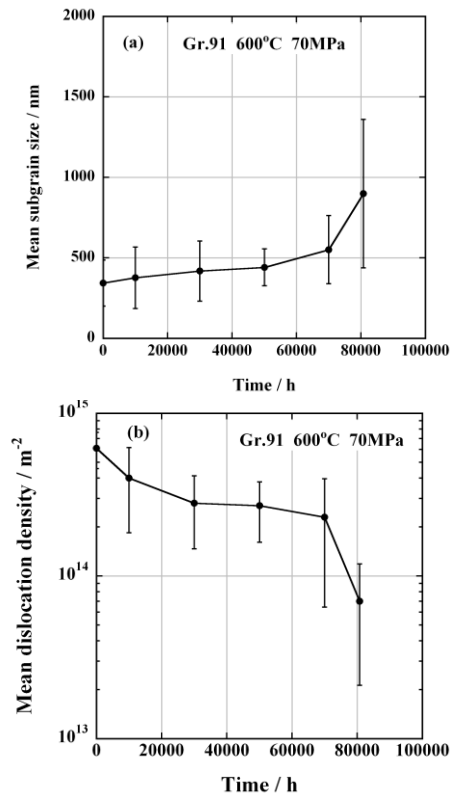


図 4 サブグレインサイズ(a)および転位密度(b)のクリープに伴う変化

(3) 析出物分布

図 5 にクリープ変形の進行に伴う析出物分布の変化を示す。カーボン抽出レプリカ膜の透過型電子顕微鏡による明視野像である。点線は析出物の分布状態から推定される旧 γ 粒界である。試験前は微細な析出物が多量に分布している。コントラストの強い比較的大きな析出物とコントラストの弱い小さい析出物が混在しているが、コントラストの強い析出物の大きさは、クリープ変形の進行に伴い増加している。さらに、約 50,000h 以降では、コントラストの弱い小さい析出物の数が減少することが明瞭に分かる。クリープ破断材では、すべての析出物が非常に粗大化している。

図 6 に、図 5 と同一視野の STEM-EDX による元素マッピングの結果を示す。赤は Cr マップ、青は V マップ、緑は Nb マップを示している。 $M_{23}C_6$ 炭化物の M には Cr、Fe、Mo が入り、MX 炭窒化物の M には V、Nb が入るため、赤色(Cr)は $M_{23}C_6$ 炭化物を、青色(V)は V-rich の MX を、緑色(Nb)は Nb-rich の MX を示している。クリープ試験前は、 $M_{23}C_6$ 、MX ともに非常に微細である。クリープの進行に伴い、 $M_{23}C_6$ のサイズは明らかに増加しているのに対して、MX のサイズはあまり変わらない。約 30,000h では、白色で示す析出物が生成する。ここで、白色は Cr(V,Nb)N で表される Z 相である。Z 相は、30,000h 以降、その大きさと

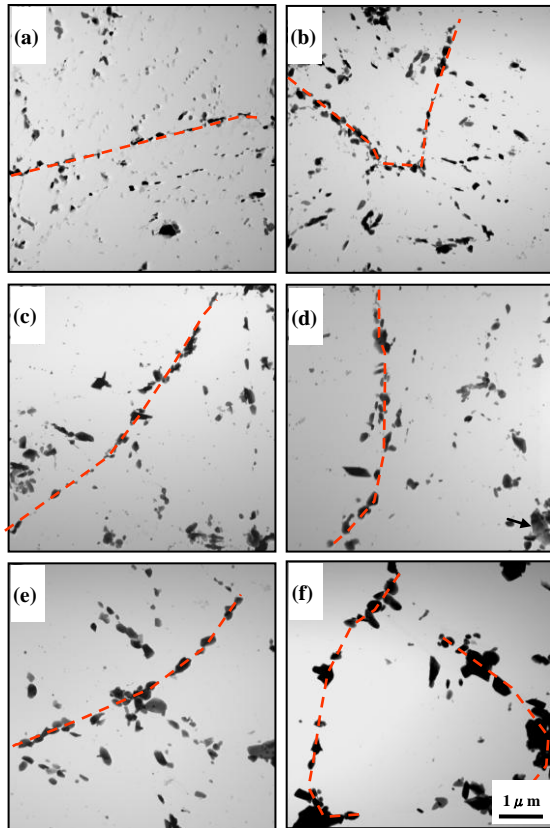


図5 クリープに伴う析出物分布の変化
 (a) 試験前, (b) 9,992h, (c) 30,030h, (d) 50,064h,
 (e) 70,000h, (f) 80,736.

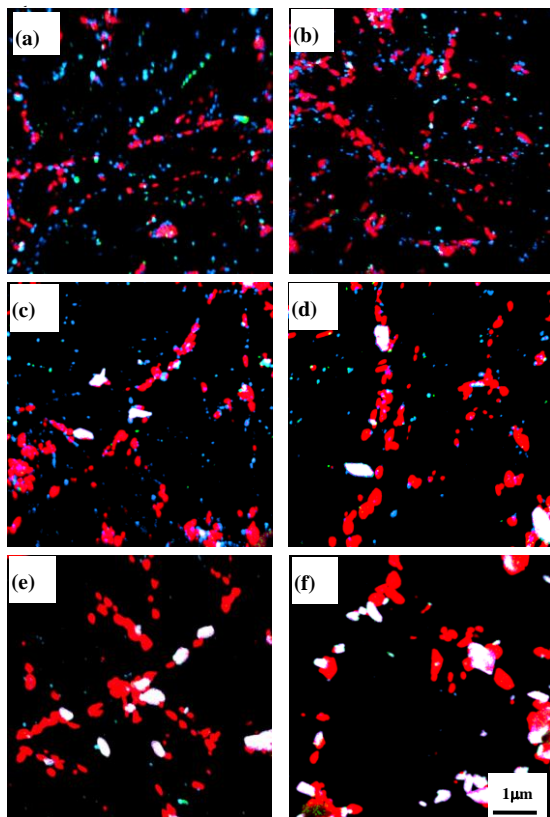


図6 元素マッピングによる析出物分布
 (a) 試験前, (b) 9,992h, (c) 30,030h, (d) 50,064h,
 (e) 70,000h, (f) 80,736. 8h

数が増加し、それに伴い MX の数が減少している。クリープ破断材では、MX のほとんどは消失している。図 7 に、MX および Z 相の析出数密度のクリープに伴う変化を示す。図中には、応力あるいはひずみの Z 相析出に及ぼす影響を見るために、クリープ中断試験片および破断試験片のねじ部と平行部の観察結果を比較して示す。平行部における Z 相は、約 10,000h から形成され、その数密度はクリープ時間の増加に伴い増加している。一方、平行部における MX は、約 30,000h 以降からその数密度が減少し始めることが分かる。MX の数密度は Z 相の析出に伴い減少していることが分かる。クリープ破断材の MX の数密度は、クリープ試験前のそれに比べて一桁以上減少しており、熱処理時点で微細分散していた MX の析出強化の効果は大幅に低下していることが推察される。このように Z 相の析出は、長時間域における MX の顕著な消失を引き起こし、強度低下の原因の一つと考えられる。次に、ねじ部における Z 相は平行部と同様に 10,000h から形成され、クリープ時間の増加に伴い数密度は増加する。しかし、30,000h 以降は Z 相の数密度の増加は小さく、クリープ破断後では、ねじ部の Z 相数密度は平行部のその約 1/3 であった。つまり、平行部では、応力あるいはひずみの影響により Z 相の析出が促進されている。一方、ねじ部における MX の数密度は 50,000h 以降から明瞭に減少し始め、応力が負荷されている平行部に比べて MX の消失は遅い。このことは、ねじ部における Z 相の析出が平行部に比べて遅いことと対応している。

プラント配管などの部材では、部位によって負荷される応力が異なる。このことは、部材の部位によって Z 相の析出の程度が異なることを示唆している。したがって、Z 相析出を材質劣化の指標として使用する場合、応力レベルによって Z 相析出過程がどのように変化するかを調査することが今後重要となる。

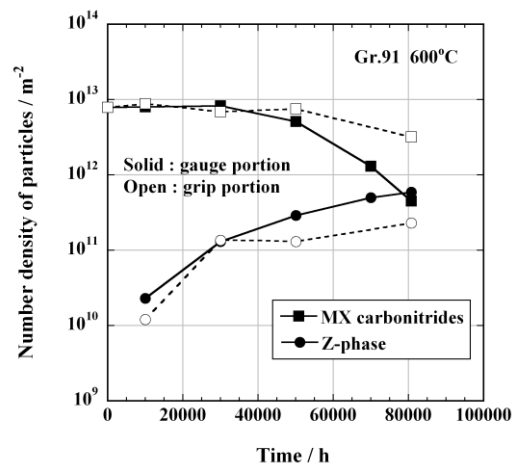


図7 Z相およびMXの数密度のクリープ時間に伴う変化

(4) 高温硬さ試験

図 8 に、クリープ中断材ねじ部の室温から 650°C における硬さとクリープ時間の関係を示す。いずれの温度においても硬さはクリープ時間の増加に伴い減少している。クリープ中断試験を実施した 600°C での硬さ変化に注目すると、硬さは 50,000h までは単調に減少するが、50,000h 以降はほとんど変化しない。図 7 では、強化因子である MX の数密度は 50,000h 以降で減少していることから、図 8 の 600°C での硬さ変化とは対応していない。硬さには析出物の他にラス、ブロック、 PACKET 境界やラス内の転位が関係しているため、今後これらの組織因子との関連を調査することが重要と思われる。

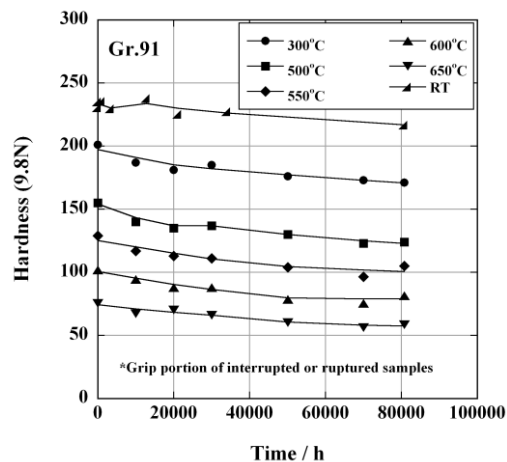


図 8 クリープ中断材ねじ部における室温から 650°C までの硬さとクリープ時間の関係

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① 澤田浩太、九島秀昭、田淵正明、木村一弘、
Microstructural degradation of Gr.91 steel during creep under low stress、
Materials Science and Engineering A、
A528、2011、pp.5511-5518. 査読有。

[学会発表] (計 2 件)

- ① 澤田浩太、九島秀昭、田淵正明、木村一弘、
MICROSTRUCTURAL CHANGES OF T91 STEEL DURING CREEP UNDER LOW STRESS、9th Liege Conference on Materials for Advanced Power Engineering、2010 年 9 月 27 日、Palais des Congres、Liege、ベルギー
- ② 澤田浩太、九島秀昭、田淵正明、木村一弘
T91 鋼の低応力域における組織変化とクリープ強度低下、日本材料学会 第 48 回高温強度シンポジウム、2010 年 12 月 3 日、高知

城ホール

6. 研究組織

(1) 研究代表者

澤田 浩太 (SAWADA KOTA)

独立行政法人物質・材料研究機構・材料

信頼性評価ユニット・主任研究員

研究者番号：00354225

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし