

超超臨界圧火力発電ボイラ用 20Cr-25Ni 鋼管 の高温強度と高温耐食性

論 文
/////////
/////////
/////////

高橋 常利*・榊原 瑞夫*・菊池 正夫*²
小川 忠雄*³・荒木 敏*・藤田 利夫*⁴

Elevated-temperature Strength and Hot Corrosion Resistance of 20Cr-25Ni Steel for Tubes in Ultra-supercritical Power Boilers

Tsunetoshi TAKAHASHI, Mizuo SAKAKIBARA, Masao KIKUCHI,
Tadao OGAWA, Satoshi ARAKI and Toshio FUJITA

Synopsis :

The two oil crises of 1973 and 1975 spurred the development of ultra-supercritical power plants for greater energy savings by higher steam temperature and pressure. The development project has been mainly led by the Electric Power Development Co. Ltd. in Japan and Electric Power Research Institute in the United States. Since the existing steels are not strong and corrosion resistant enough to meet the intended application, it is a pressing need to develop high-strength steel for boiler tubes that can withstand the intended ultra-supercritical steam temperature and pressure. After study of solid solution strengthening of the matrix, precipitation strengthening, prevention of sigma phase formation and other factors involved in austenitic heat-resistant 20Cr-25Ni-1.5Mo-Nb-Ti-N steel has been developed. The steel has creep rupture strength of over 88 MPa at 700°C and 100 000 h and excellent corrosion resistance, and can be produced by continuous casting.

Key words : ultra-supercritical power boiler ; superheater material ; elevated-temperature strength ; creep rupture strength ; toughness ; steam oxidation ; ash corrosion ; weldability ; weld joint property.

1. 緒 言

火力発電発展の初期には蒸気温度及び圧力の上昇による熱効率の向上がはかられた。その後、使用材料の課題もあり蒸気条件の検討よりもプラントの大容量化による効率向上¹⁾がはかられてきた。しかし、1973 年来の 2 度にわたる石油危機による原油価格高騰を契機にエネルギーの多様化および省エネルギーへの対応が急務となった。これを受けて、油から石炭への転換や蒸気条件の高温高压化による熱効率向上の動きが再び活発になった。国内では電源開発(株)を、米国では EPRI を中心に各ファブリケーターが協力して、いわゆる石炭焚超超臨界圧発電プラント開発のプロジェクト²⁾が進められている。我が国ではプロジェクトの最終目標蒸気条件を 650°C、350 気圧におき、この実現のために各方面で技

術開発が進められている。最終目標の超高温・高压の達成は高い信頼性を有する高温耐圧部材の出現に大きく依存していると言える。以上の背景をふまえ、超超臨界圧発電ボイラ用過熱器管材料の開発を推進し、700°C・10 万 h で 88MPa 以上のクリープ破断強度、40 J 以上の時効後靱性および石炭灰に対する高耐食性を有する 20Cr-25Ni-1.5Mo-Nb-Ti-N 鋼（以下 20Cr-25Ni 鋼と呼ぶ）を開発した³⁾。

20Cr-25Ni 鋼は Nb、Ti による析出物制御及び長時間使用後においても σ 相析出の見られない Cr、Ni の組合せ、更に Mo、N による固溶強化を取り入れた長時間使用で安定した特性を有する耐熱材料である。

本報では連続 casting により安定した品質の得られる 20Cr-25Ni 鋼の諸特性について述べる。

平成元年 11 月 14 日受付 (Received Nov. 14, 1989)

* 新日本製鉄(株)光技術研究部 (Hikari R & D Lab., Nippon Steel Corp., 3434 Oaza-shimada Hikari 743)

*2 新日本製鉄(株)ステンレス・チタン研究センター 工博 (Stainless Steel & Titanium Research Lab., Nippon Steel Corp.)

*3 新日本製鉄(株)接合研究センター (Joining Technology Lab., Nippon Steel Corp.)

*4 東京大学名誉教授 工博 (Professor Emeritus, The University of Tokyo)

Table 1. Chemical composition (mass%).

Elements	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Nb	Ti	B (Cu)	N
Steels												
Range	0.04~0.12	≤1.00	≤1.50	≤0.030	≤0.010	22.0~28.0	18.0~22.0	1.0~2.0	0.10~0.40	0.02~0.20	0.002~0.010	0.05~0.20
20Cr-25Ni	0.07 0.07	0.39 0.44	1.01 0.96	0.012 0.010	0.0009 0.0003	25.22 24.84	20.05 19.65	1.56 1.44	0.27 0.26	0.06 0.04	0.004 0.005	0.18 0.15
17-14Cu·Mo	0.11	0.53	0.67	0.015	0.0012	14.50	15.90	2.5	0.43	0.24	(3.1)	0.01
TP347H	0.07	0.41	1.56	0.013	0.003	11.30	17.80	—	0.72	—	—	0.01
TP310S	0.06	0.50	1.59	0.015	0.001	19.80	24.71	—	—	—	—	0.05

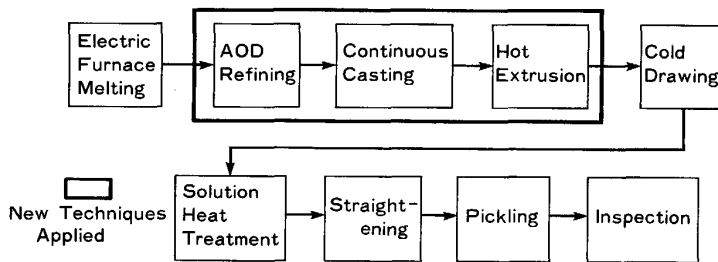


Fig. 1. Manufacturing process of boiler tubes.

2. 実験方法

20Cr-25Ni 鋼の諸特性試験に用いた実機製造供試管の化学成分を Table 1 に示す。併せて比較材として使用した超超臨界圧ボイラ用鋼管の候補材料である 17-14CuMo 鋼、石炭灰腐食に対し高耐食性を有する 310S 鋼及び超臨界圧ボイラで多用されている 347H 鋼の化学成分も示す。供試したボイラ用鋼管の製造工程を Fig. 1 に示す。本鋼は、特殊精錬工程、丸鋳片連続铸造工程と丸鋳片熱間押し出し工程から成る新プロセス⁴⁾により製造されている。新プロセスでは Al 還元精錬及び Ca 添加により鋳片に高い熱間加工性を付与することで鋳造ままピレットの熱間押し出しを可能とした。また、小断面連続铸造技術により成分元素の偏析を低減すると共に長手方向に均一で高品質のボイラ用鋼管製造を可能とした。新プロセスにより製造された製品管のマクロ、ミクロ組織観察、カラーチェック試験、扁平及び押抜け試験を行い、いずれの特性にも異常の無いことを確認して供試材とした。製品管の物理的性質は熱膨張係数、熱伝導度及び比熱を測定した。機械的性質については、平行部直径 6 mm、標点距離 30 mm の試験片により常温と高温引張試験及び 600~800°C クリーブ破断試験を実施した。更に長時間時効後の靱性評価として 700°C で 3000 h までの時効処理を行い、JIS 4 号衝撃試験片により 20°C でシャルピー衝撃試験を行った。

腐食試験は 650°C 及び 700°C で圧力 0.98, 19.6, 34.3 MPa で 500 h の水蒸気酸化試験及び 700°C, 100 h の石炭灰ボイラをシミュレートした混合ガス (0.5%SO₂

+5%O₂+15%CO₂+bal.·N₂) 下の人工合成灰 (1.5 mol·K₂SO₄+1.5 mol·Na₂SO₄+1.0 mol·Fe₂O₃) 中における溶融塩腐食試験を実施した。いずれの試験においても試験後腐食減量測定、EMPA 線分析及び断面組織観察を行った。

次に、溶接性及び溶接継手性能を評価するためにバレストレイン試験、溶接継手のマクロ、ミクロ組織、硬さと常温~高温引張試験及び 600~750°C におけるクリープ破断試験を行った。供試材は製品管及びピレットの一部を熱間圧延後固溶化熱処理した厚さ 16 mm の平板を用いた。バレストレイン試験用 $t5 \times w40 \times l320$ mm の試験片を製作した。管のガス溶接では開先角度 40 度、ルートフェイス 1 mm、ルート 2.5 R の U 開先とした。溶接法はすべて Ar シールによるガスタングステンアーク溶接 (GTAW) で行い、ガス溶接はあらたに開発した合金系ワイヤーを適用した。溶接電流と溶接速度は、バレストレイン試験で 80 A, 8 cm/min, 管ガス溶接では 100~160 A, 6~10 cm/min とした。

3. 実験結果および考察

3.1 物理的性質

製品管の平均熱膨張係数、熱伝導度及び比熱の測定結果をそれぞれ Table 2, Table 3, Table 4 に示す。本鋼の熱膨張係数は 347H 鋼等オーステナイト系ステンレス鋼⁵⁾と比較して 10~20% 小さく、高温用部材として優れている。

一般に平均熱膨張係数は鋼の化学成分、熱処理、冷間加工等の影響を受ける⁶⁾。本鋼の冷間加工や熱処理等の

Table 2. Coefficient of thermal expansion.

Temperature °C (°F)	$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
25-100(77~ 212)	13.6
25-200(77~ 392)	14.1
25-300(77~ 572)	14.9
25-400(77~ 752)	15.5
25-500(77~ 932)	15.9
25-600(77~1 112)	16.2
25-700(77~1 292)	16.7
25-800(77~1 472)	17.1

Table 3. Thermal conductivity.

Temperature °C (°F)	$\text{J}/\text{cm}\cdot^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}$
20(68)	0.125
400(752)	0.197
550(1 022)	0.217
700(1 292)	0.273

Table 4. Specific heat.

Temperature °C (°F)	$\text{J}/\text{g}\cdot^{\circ}\text{C}$
20(68)	0.456
100(212)	0.490
200(392)	0.515
300(572)	0.532
400(752)	0.544
500(932)	0.557
600(1 112)	0.607
700(1 291)	0.628
800(1 472)	0.632

条件は 347H 鋼とほぼ同等であることから、この平均熱膨張係数の相違は製造工程以外の要因によるものと考えられる。NEYMARK⁶⁾ や STUART⁷⁾ らによるオーステナイト系ステンレス鋼の平均熱膨張係数の測定結果では、本鋼の組成に近い 19.72Cr-24.74Ni 鋼において最小である。従って、オーステナイト系ステンレス鋼の中では本鋼の組成は平均熱膨張係数が最小の範囲にあるものと考えられる。

次に、本鋼の熱伝導度と比熱は 347H 鋼等オーステナイト系ステンレス鋼⁵⁾ とほぼ同等である。

3.2 機械的性質

供試材のミクロ組織を Photo. 1 に示す。粒界、粒内に関係なく Ti の窒化物系析出物がわずかに認められるオーステナイト単相組織である。

(1) 高温引張特性

室温から 800°C までの高温引張試験結果を Fig. 2 に示す。比較のために 17-14CuMo 鋼のデータ⁸⁾ を破線で同図に示す。両鋼種を比較すると、室温から 600°C の温度範囲では引張強さ、0.2% 耐力共に本鋼の方が高い。伸びはほぼ同等で、高温域で若干高めを示している。絞り率は全体的に高めを呈している。本鋼が高強度かつ高延

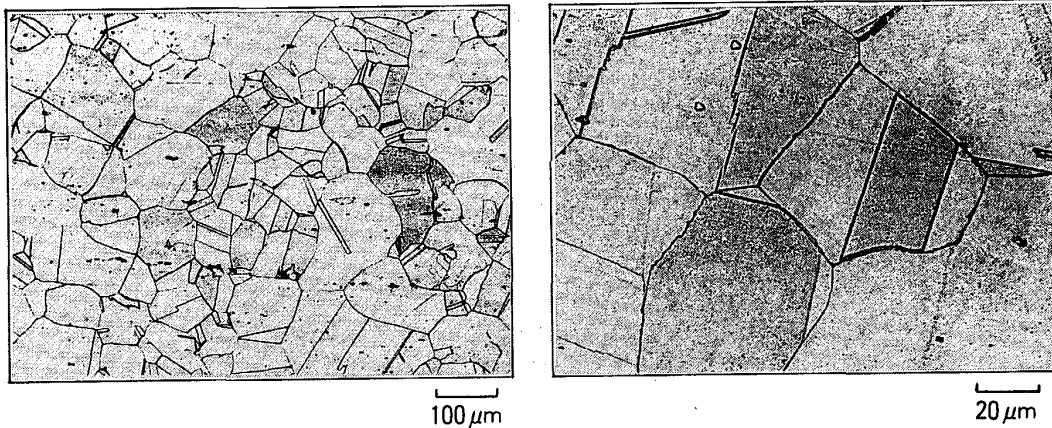


Photo. 1. Microstructure of 20Cr-25Ni steel.

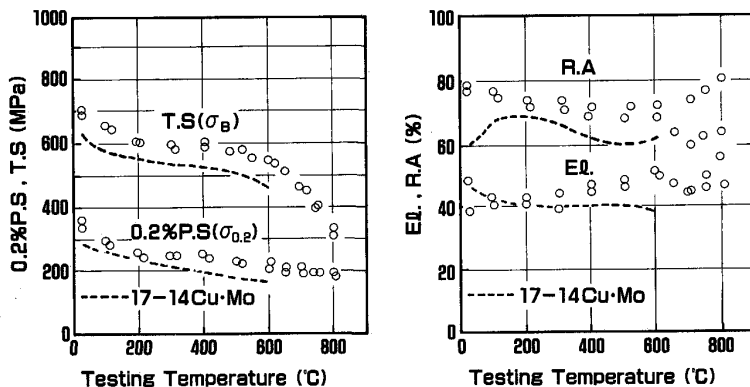


Fig. 2. Tensile properties of 20Cr-25Ni steel.

性であるのは N, Ni 量が多いことによるものと考えられる。

(2) クリープ破断強度

試験温度 600°C~800°C における応力とクリープ破断時間との関係を Fig. 3 に示す。いずれの試験温度においても破断時間は応力に対してほぼ直線的に変化しており長時間側における加速的折れ曲がりは見られない。700°C, 5 000 h にて破断した試験材の光学顕微鏡組織と抽出レプリカによる電子顕微鏡組織を Photo. 2 に示す。光学顕微鏡組織で多くの析出物がみられ、抽出レプリカ

電子顕微鏡組織では 0.4~0.5 μm 程度の塊状 (シリサイド-タイプ A), 幅 0.1 μm 以下の針状 (M₂₃C₆-タイプ B) およびひも状 (Cr-Nb 窒化物-タイプ C) に分類される。数の上では極微細なタイプ C が最も多く、次に微細なタイプ B が多い。このような非常に微細な析出物が非常に多いことおよび Nb, Ti 添加によりそれらの粗大化が緩慢になること⁹⁾ さらに σ 相析出が見られないことが長時間における加速的強度低下の見られない理由と推定される。Larson-Miller Parameter (LMP) 法

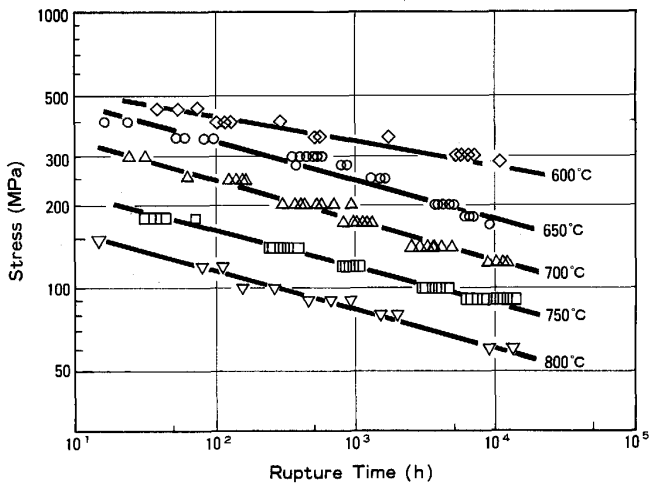


Fig. 3. Stress versus rupture time of 20Cr-25Ni steel.

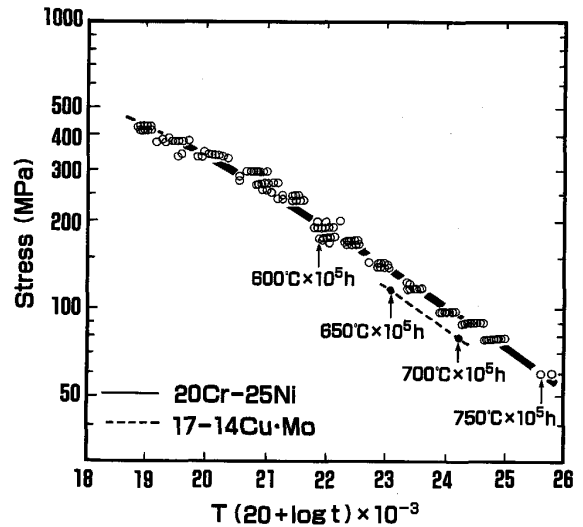


Fig. 4. Creep rupture master curve by Larson-Miller parameter.

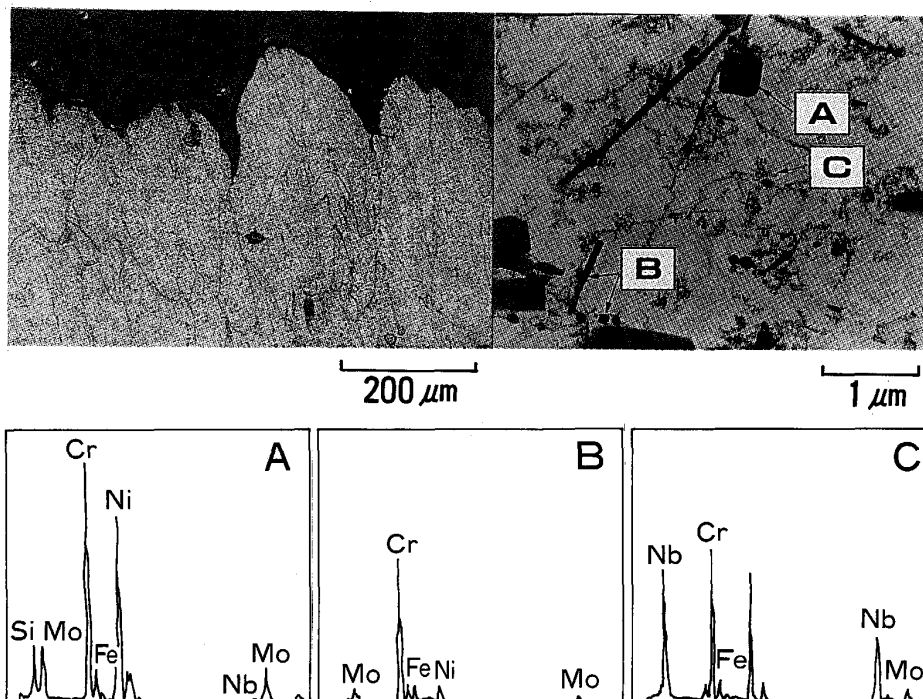


Photo. 2. Microstructure of creep-ruptured specimen after 700°C x 5 000 h.

によるクリープ破断強度マスター曲線を、17-14CuMo 鋼¹⁰⁾と比較して Fig. 4 に示す。本鋼は 700°C、10 万 h で 88 MPa のクリープ破断強度を示し高強度鋼である 17-14CuMo 鋼を上回る高強度を示している。

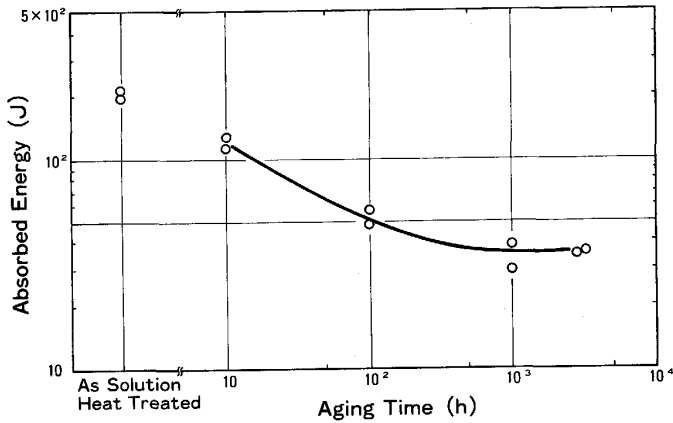


Fig. 5. Change in absorbed energy at room temperature after aging at 700°C.

(3) 時効後靱性

溶体化処理状態及び 700°C における長時間時効後の室温におけるシャルピー衝撃値の変化を Fig. 5 に示す。シャルピー衝撃値は時効時間と共に減少するが、1000 h 以上の長時間になると 30~40 J の一定値になる。

1000 h までの靱性低下は Photo. 3 に見られるように炭化物(タイプ 2)が粒界および粒界近傍に析出することによるもの、1000 h 以上の安定域ではそれらの析出物の粗大化が緩慢になるためと推定される。さらに本鋼では、Ni 量と Cr 量のバランスにより長時間使用後も σ 相が析出しないことも靱性低下防止に大きな役割を果たしていると考えられる。

3.3 高温耐食性

(1) 耐水蒸気酸化特性

蒸気温度 650°C 及び 700°C、試験時間 500 h における酸化減量と水蒸気圧力との関係を、347H 鋼及び 17-14CuMo 鋼と比較して Fig. 6 に示す。他二鋼種と比較すると、本鋼の酸化減量は小さくかつ水蒸気圧力の増

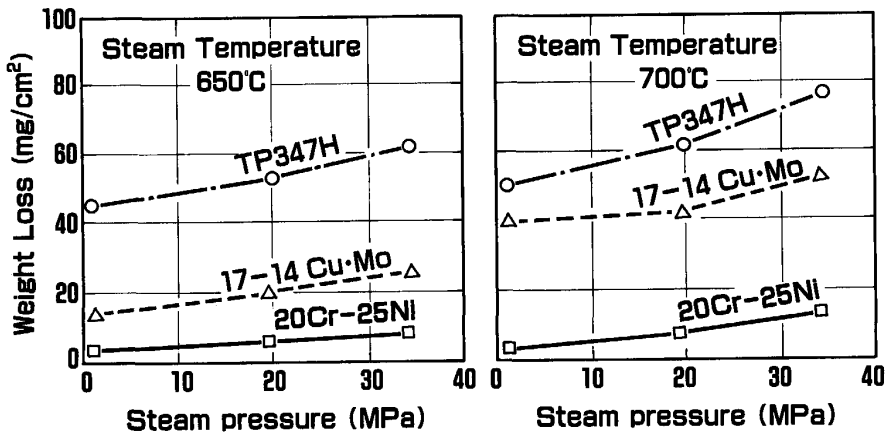


Fig. 6. Weight loss by steam oxidation versus steam pressure.

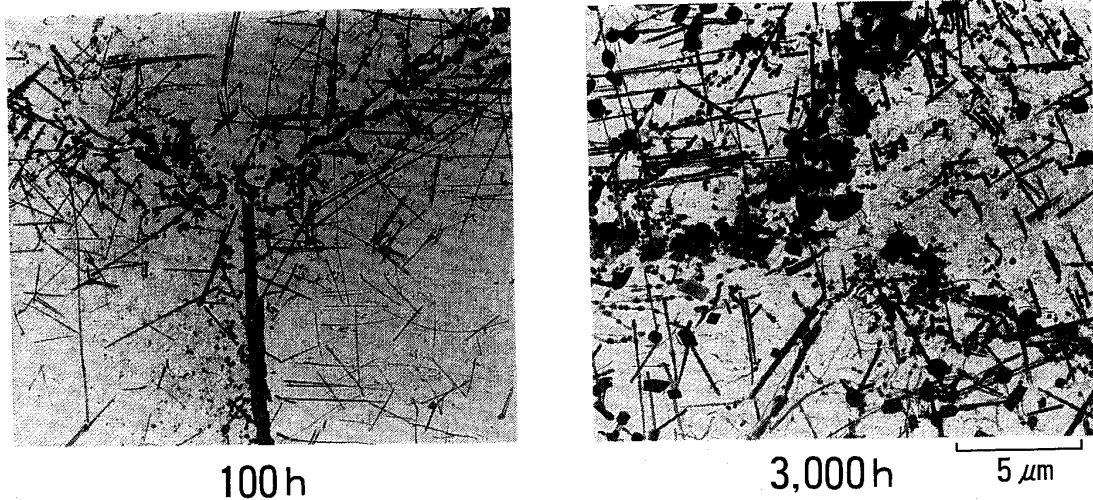


Photo. 3. Precipitates after aging at 700°C.

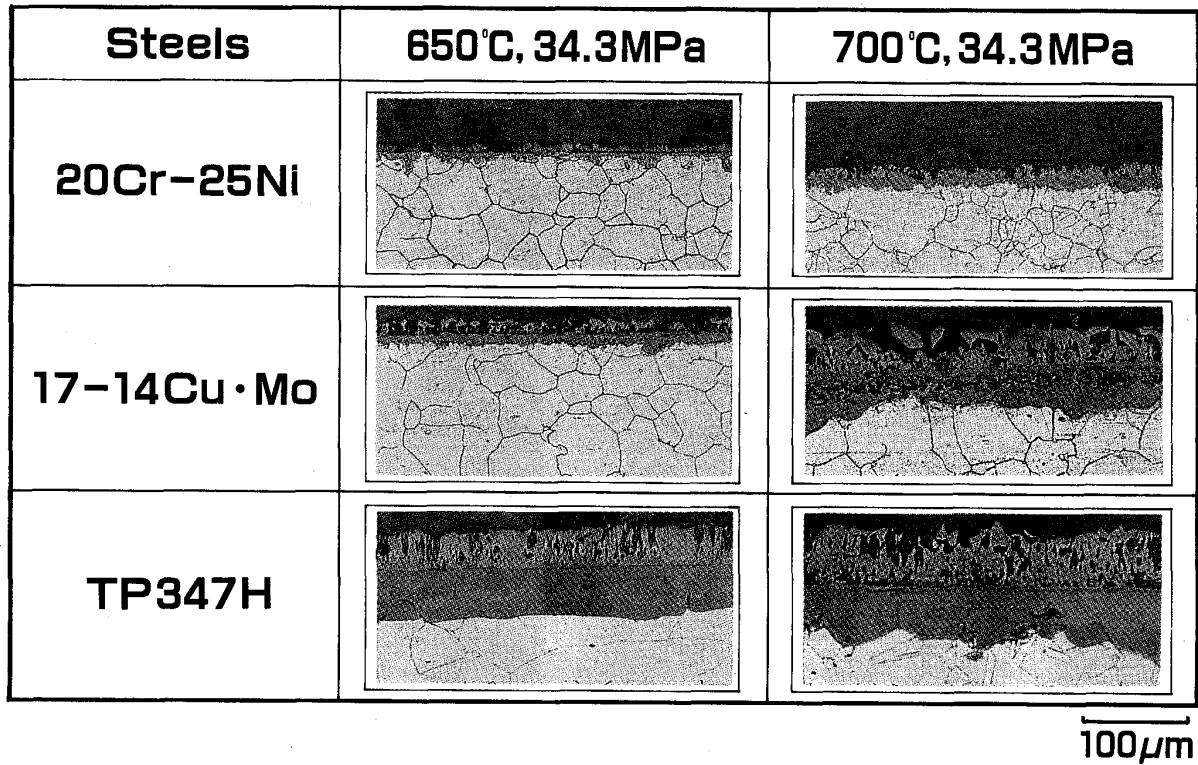


Photo. 4. Scale layers after steam oxidation test.

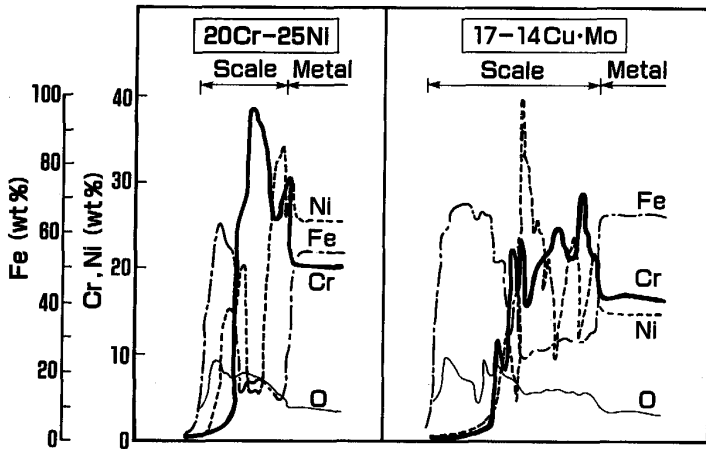


Fig. 7. EPMA line profiles at oxidized portion.

加による増加率も小さく極めて優れた耐水蒸気酸化性を有する。酸化スケールの断面写真とその部分の EPMA による元素の分布状態をそれぞれ Photo. 4 と Fig. 7 に示す。いずれの鋼においても Fe_3O_4 の外層と $(Cr, Fe, Ni)_2O_3$ の内層の二重構造となっている。本鋼の酸化スケールでは比較材のそれより薄くて剝離しにくいという特徴が見られた。これは $(Cr, Fe, Ni)_2O_3$ の保護被膜が形成されやすいことに加え、Fig. 7 の Ni 分布に見られるようにスケールとマトリックスの間に存在する Ni の富化相による Cr, Fe の外方拡散防止効果及びスケールとマトリックス間の熱膨張差による歪みの緩和効果¹¹⁾等によるものと考えられる。

(2)耐高温腐食性

石炭焚ボイラをシミュレートした混合ガスと人工合成灰中における溶融塩腐食試験による腐食減量を Fig. 8 に示す。本鋼の耐高温腐食性は 25%Cr 量を含有する 310S 鋼と同等であり 17~18%Cr 鋼の比較材の 1.5~3 倍である。鋼中の Cr 量との関係は Fig. 9 に示されるように、20% 以上の Cr 量があれば十分であると考えられる。本鋼と 17-14CuMo 鋼の試験後試料断面の元素分布を EPMA にて測定した結果を模式的に Fig. 10 に示す。元の金属表面とマトリックス間すなわち内層に見られるクロム酸化物中のクロム濃度が高いことや硫化層が薄くかつ硫黄濃度が低いこと及び鉄の酸化物が主体であ

る外層が極めて薄いことが本鋼の特徴として挙げられる。

3.4 溶接性と継手特性

高温割れ感受性を評価するためのバレストレイン試験

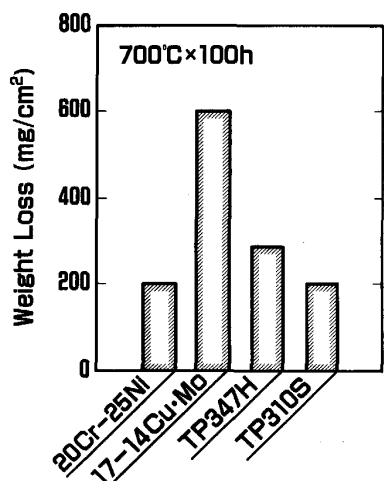


Fig. 8. Hot corrosion resistance.

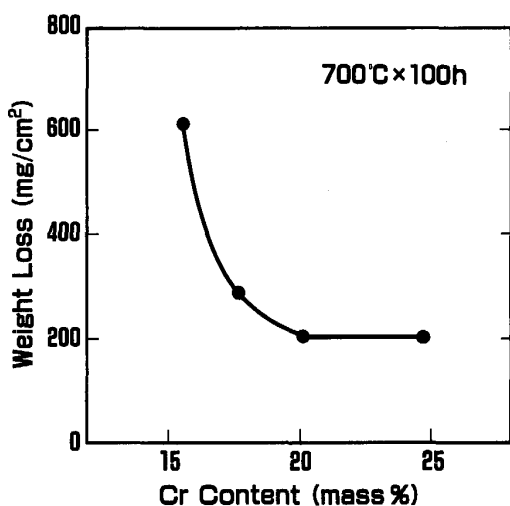


Fig. 9. Weight loss in hot corrosion versus chromium content.

結果を Fig. 11 に示す。付加歪み 1 および 2% における総割れ長さはオーステナイト単相の既存ステンレス鋼と同等である。

次に共金による TIG 溶接部の縦断面のマクロ及びミクロ組織観察により、マクロクラック、ミクロクラック共に無いことが確認された。溶接金属の凝固形態はセル状もしくはセル樹枝状で、組織は完全なオーステナイトである。

縦断面肉厚中央部の硬さは、母材部、HAZ 部及び溶接金属部を通してビッカース硬さ 220~250 で、異常硬さは見られなかった。

600°C~750°C におけるクリープ破断試験結果を、LMP 法により整理して Fig. 12 に示す。比較のために母材のクリープ破断強度を併せて同図に示す。最長破断時間は、9 000 h に達しており、破断位置は、短時間では主として溶接金属であるが、5 000 h 以上になると母材に移行している。700°C、10 万 h のクリープ破断強度は 90MPa 以上を示し、溶接継手は母材と同等以上の強度を有していることがわかる。

3.5 20Cr-25Ni 鋼の超超臨界圧ボイラへの適用性

蒸気条件 650°C、350 気圧の下では、過熱器管の温度は約 50°C 高めの 700°C に達すると考えられる。蒸気条件 566°C、246 気圧の超臨界圧ボイラで多用される 347H 鋼の引張許容応力¹²⁾ から、内挿および逆算による、管温度 620°C における 10 万 h のクリープ破断強度は 88MPa となる。従って、超超臨界圧ボイラにおいては 700°C において 88MPa 以上のクリープ破断強度が保証されれば、超臨界圧ボイラにおける 347H 鋼とほぼ同等のサイズでの使用が可能であると考えられる。本 20Cr-25Ni 鋼は 88MPa の強度を有しており超超臨界圧ボイラへ従来並サイズでの適用が期待される。次に、石炭焚超超臨界圧ボイラの石炭灰腐食環境における信頼性確保のためには、310S 鋼と同等以上の耐食性が必要で

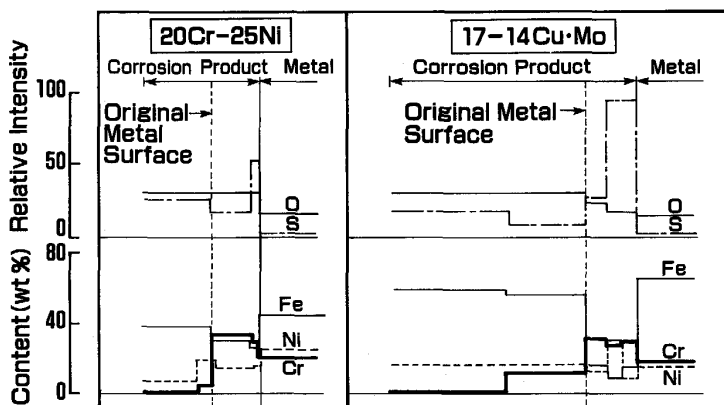


Fig. 10. Schematic EPMA line profiles at corroded portion.

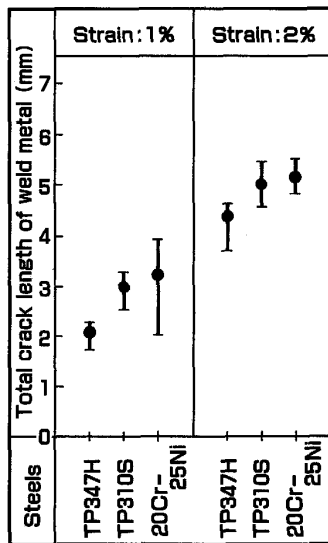


Fig. 11. Hot cracking susceptibility in welding.

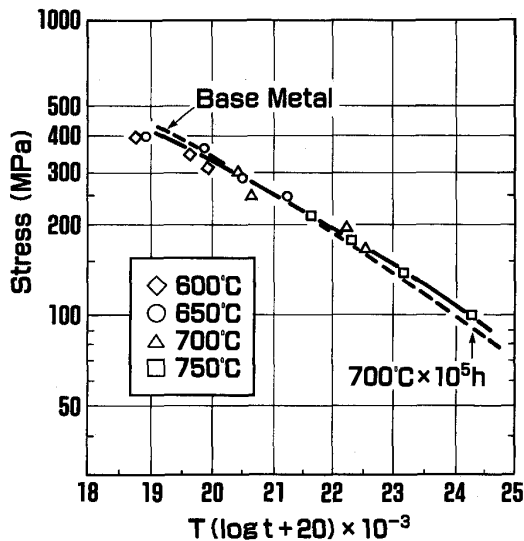


Fig. 12. Creep rupture master curve of weld joint.

ある¹³⁾と言われている。本鋼は 310S と同等の耐食性を有していることから超超臨界圧ボイラの過熱器管や再

熱器管の耐久性向上に大きな役割を果たすものと期待される。

4. ま と め

連続鍛造・熱間押し出し工程により製造された 20Cr-25Ni-1.5Mo-Nb-Ti-N 鋼鋼管は火力発電ボイラにおける蒸気条件の高温高圧化に対して優れた高温強度、時効後靱性、耐水蒸気酸化性および耐石炭灰高温腐食性、そして優れた溶接性および溶接継手特性を有することが示された。本鋼は石炭燃超超臨界圧ボイラの最終ステップである 650°C、350 気圧の蒸気条件に対して高い耐久性を有する過熱器管材料であり、当該ボイラ実現のために大きく寄与する材料であると期待される。

文 献

- 1) 宇治田惣次, 玉井幸久: 火力原子力発電, **31** (1980), p. 1315
- 2) A. F. ARMOR: Proc. American Power Conf. (1984) Apr.
- 3) M. KIKUCHI, M. SAKAKIBARA, Y. OTOGURO, H. MIMURA, T. TAKAHASHI and T. FUJITA: Proc. Int. Conf. on Creep, Tokyo (1986) Apr., p. 215
- 4) T. TAKAHASHI, T. OKINAKA and M. SUZUKI: Third Int. Conf. on Steel Rolling, ed. by Iron Steel Inst. Jpn., Tokyo (1985)
- 5) ステンレス鋼便覧 (長谷川正義監修) (1975), p. 104 [日刊工業新聞社]
- 6) B. Ye. NEYMARK: Phys. Met. Metallogr., **14** (1962) 3, p. 126
- 7) H. STUART: J. Iron Steel Inst., **207** (1969), p. 368
- 8) 川畑正夫, 藤田輝夫, 江波戸和男: 日本金属学会会報, **3** (1964), p. 649
- 9) 菊池正夫, 榑原瑞夫, 乙黒靖男, 橋本勝邦, 三村裕幸, 藤田利夫: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1155
- 10) T. YUKITOSHI: 耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, **26** (1984), p. 247
- 11) 榑原瑞夫, 斎藤俊明, 伊藤英明, 井上靖介, 乙黒靖男: 鉄と鋼, **74** (1988), p. 879
- 12) 発電用火力設備の技術基準 (通商産業省資源エネルギー庁公益事業部火力課監修) (1983) [火力原子力発電技術協会]
- 13) J. L. BLOUGH and S. KIHARA: Corrosion 88, Paper No. 129 (1988)