

Ni基超合金 USC141™ の700°C級 A-USC ボイラーチューブへの応用

Application of Ni Based Superalloy USC141™ for Boiler Tubes of 700°C-Class A-USC Power Plants

青木 宙也*
Chuya Aoki

上原 利弘*
Toshihiro Uehara

鴨志田 宏紀**
Hironori Kamoshida

今野 晋也**
Shinya Imano

佐藤 恭***
Takashi Sato

700°C級 A-USC (Advanced-Ultra-Super-Critical : 先進超々臨界圧) 発電プラントのボイラーチューブへの使用を目的として、Ni 基超合金 USC141 の固溶化処理材におけるクリープ破断特性とクリープ中の組織変化について調査した。固溶化処理材の700°C, 100,000 時間におけるクリープ破断強度は、時効処理材と同様、約 180 MPa と予測した。これはクリープ中に析出強化が作用するためである。この推定クリープ破断強度は、A-USC の100,000 時間における目標強度 100 MPa を満足している。この結果より、USC141 のチューブを試作し、現在、ボイラーチューブとしての認定取得評価を進めている。

The creep rupture properties and microstructural changes during creep tests in solution treated Ni based superalloy USC141 were investigated in order to use this alloy for 700°C class A-USC boiler tubes. The creep rupture strength at 700°C for 100,000 hours in solution treated USC141 was estimated as about 180 MPa, which is almost the same as that of solution treated and aged alloys. This happened because precipitation strengthening occurred during the creep test. This predicted creep rupture strength is much higher than the 100,000 hours' 100 MPa strength required for boiler tubes. As a result, we tried to produce USC141 boiler tubes and are evaluating the various properties required for approval of USC141 boiler tube material.

● Key Word : Ni 基超合金, A-USC, ボイラーチューブ
● Production Code : USC141

● R&D Stage : Prototype

1. 緒言

地球温暖化の要因である CO₂ の排出を抑制するために発電プラントの高効率化が求められている。化石燃料の中でも石炭は埋蔵量が多いが、発電に使用したときの CO₂ 排出量が多いため、石炭火力発電の発電効率向上が重要視されている。蒸気の高圧高温化によって発電効率は向上し、現在では、蒸気条件 600°C, 25 MPa 以上の USC (Ultra-Super-Critical : 超々臨界圧) プラントが使用されている。しかし、今後更なる発電効率を目指して蒸気条件 700°C, 35 MPa の A-USC (Advanced-Ultra-Super-Critical : 先進超々臨界圧) プラントが欧州、米国、日本を中心に開発されている¹⁾。A-USC プラントでは、蒸気タービンのロータやブレード、ボルトの他、高温高圧蒸気をつくるための

過熱器や再熱器のボイラーチューブ、高温高圧蒸気をタービンに送るためのパイプ等が700°C以上の高温にさらされるため高温強度が必要になる。そのため、従来約600°C以下の温度で使用されてきたフェライト系耐熱鋼では高温強度が不足する。高温強度としては特にクリープ破断強度が重要である。700°C級 A-USC への採用には、700°C - 10⁵ h で 100 MPa 以上のクリープ破断強度が必要となるため、700°C 以上で高温強度の高い Fe-Ni 基または Ni 基のオーステナイト系超合金の使用が必須となる。

日立製作所と日立金属は過去に USC の蒸気タービンの高温化に対応するため、650°C 級の蒸気タービンのブレード、ボルト用に γ' (ガンマプライム) 析出強化型 Ni 基超合金 USC141 を開発した²⁾。この合金は、固溶化処理として 1,066°C で 4 h 保持したあと空冷し、時効処理として

* 日立金属株式会社 高級金属カンパニー
** 三菱日立パワーシステムズ株式会社
*** バブコック日立株式会社

* High-Grade Metals Company, Hitachi Metals, Ltd.
** Mitsubishi Hitachi Power Systems, Ltd.
*** Babcock-Hitachi K.K.

850℃で4 h 保持したあと空冷、次いで760℃で16 h 保持したあと空冷の2段階時効処理を施すことで、粒界に $M_{23}C_6$ 、粒内に γ' を析出させた組織形態となる。この合金の特長として、熱膨張係数が小さいこと、マクロ偏析が生じにくいこと³⁾、時効処理材において優れたクリープ破断強度とクリープ破断延性を兼備していることが挙げられる。図1 (a) (b)は、USC141の時効処理材の試験温度600, 650, 700, 750, 800℃における破断寿命とクリープ破断応力の関係、破断寿命と試験温度のラーソンミラーパラメータ(温度の違いを補償する時間と温度の関数)とクリープ破断応力の関係をそれぞれ示している。ラーソンミラープロットから700℃-10⁵ hにおけるクリープ破断強度は推定値で約180 MPaであるため、A-USCの目標クリープ破断強度100 MPa以上を満足するものと考えている。したがって、USC141はもともと650℃級の蒸気タービン用途に開発された合金であるが、700℃級A-USC部材への使用が期待できる⁴⁾。蒸気タービンのブレード、ボルトには時効処理材を使用することで要求特性を満足できるものと予想しているが、ボイラーチューブは溶接施工を

要するため、固溶化処理材での使用が望ましい。USC141の固溶化処理材を700℃程度で長時間使用した場合、使用温度が時効処理温度に近い場合、使用中に時効析出が進行し強化していくと予想しているが実績データがない。そこで、本研究では、USC141の固溶化処理材について、A-USCのボイラーチューブへの使用の可能性を検討するため、固溶化処理材のクリープ破断特性と組織変化を調査することとした。

2. 実験方法

表1にUSC141の主要化学成分を示す。USC141の鍛造材に固溶化処理として1,066℃で4 h 保持したあと空冷し、長手方向に沿って平行部の長さ30 mm、平行部の直径6.35 mmの平滑クリープ破断試験片を採取し、試験温度650, 700, 750, 800℃でクリープ破断試験を実施した。試料のマイクロ組織については、SEM (Scanning Electron Microscope: 走査型電子顕微鏡)、FE-EPMA (Field Emission Electron Probe Micro Analyzer: 電解放射型電子プローブマイクロアナライザ)、TEM (Transmission Electron Microscope: 透過型電子顕微鏡)を用いて調査した。結晶粒度番号(GS#)については、JIS規格に準じ光学顕微鏡で結晶粒度標準図との比較により求めた。クリープ破断材の粒内 γ' の定量評価については、 γ' のSEM像から画像解析により円相当径を算出した。なお、光学顕微鏡、SEM像、FE-EPMA反射電子像、FE-EPMA元素マップ画像は紙面上下方向がすべて鍛造負荷方向としている(紙面左右方向は材料の長手方向)。

表1 USC141の主要化学成分

Table 1 Typical chemical composition of USC141

C	Cr	Mo	Al	Ti	Ni
0.03	20	10	1.2	1.6	Bal.

(mass%)

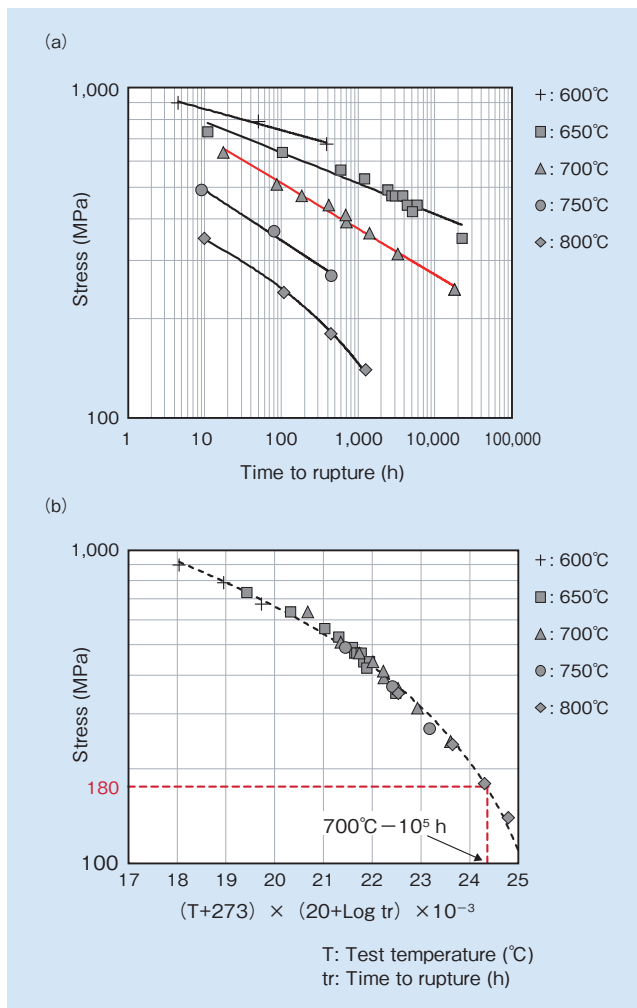


図1 USC141の時効材のクリープ破断強度
(a) 破断寿命とクリープ破断応力の関係
(b) ラーソンミラーパラメータとクリープ破断応力の関係

Fig. 1 Creep rupture strength of USC141 after aging
(a) creep rupture strength as a function of rupture time
(b) creep rupture strength as a function of Larson-Miller parameter

3. 実験結果および考察

3.1 初期組織

図2 (a) (b)に固溶化処理材のFE-EPMA反射電子像を示す。なお、固溶化処理材の結晶粒度番号は光学顕微鏡観察によりJIS規格でGS#5.5であった。白色と黒色に見える化合物は未固溶炭化物であり、粒界には炭化物等の化合物は析出していないことが確認できる。この組織形態を初期組織としてクリープ破断試験を実施した。

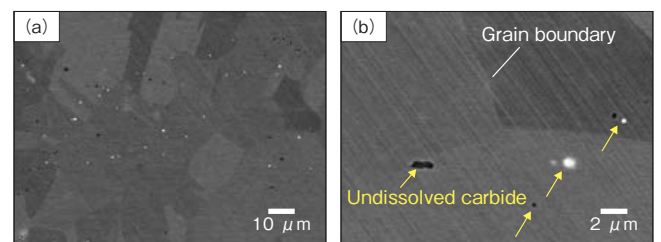


図2 固溶化処理材のFE-EPMA反射電子像 (a) 低倍率 (b) 高倍率
Fig. 2 FE-EPMA, backscattered electron images in solution treated
(a) low magnification (b) high magnification

3.2 固溶化処理材のクリープ破断特性

図3 (a) (b) (c)に固溶化処理材の破断寿命とクリープ破断応力の関係、破断寿命と破断伸びの関係、試験温度と破断寿命のラーソンミラーパラメータとクリープ破断応力の関係をそれぞれ示す。時効処理材のデータも併せて示す。図3 (a)より、試験温度650℃における短時間側のクリープ破断寿命において、固溶化処理材は時効処理材より短い

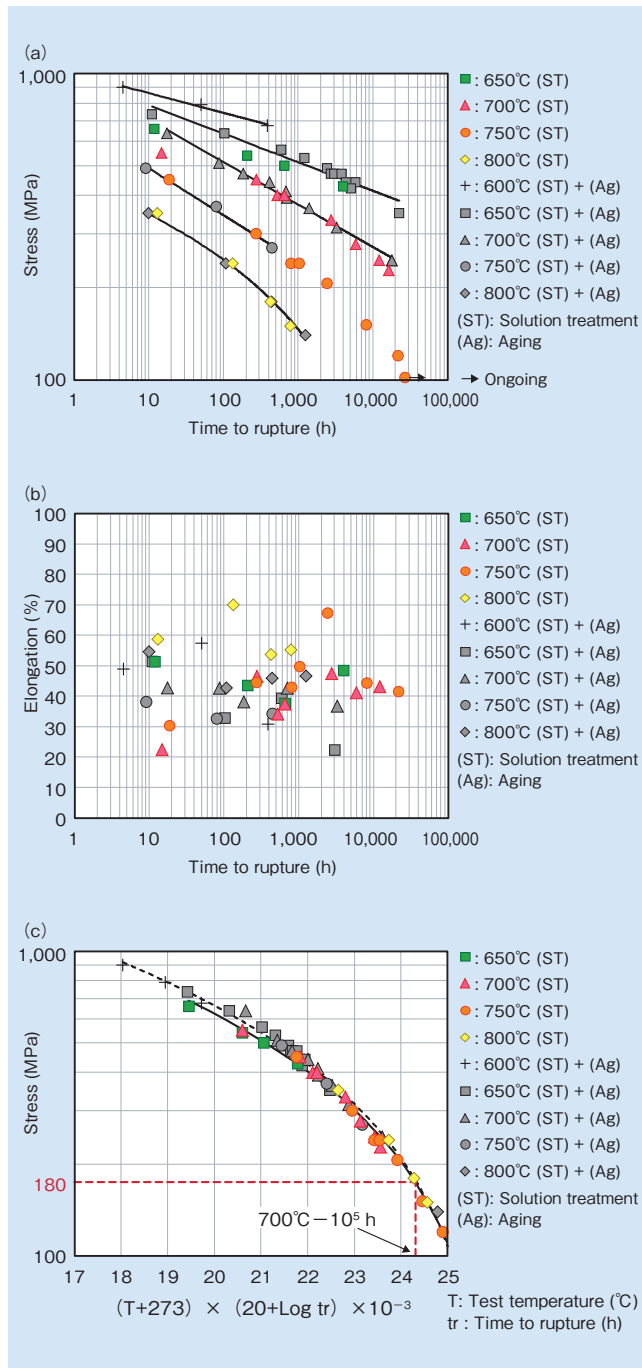


図3 USC141の固溶化処理材および時効材のクリープ破断強度
(a) 破断寿命とクリープ破断応力の関係
(b) 破断寿命とクリープ破断伸びの関係
(c) ラーソンミラーパラメータとクリープ破断応力の関係

Fig. 3 Creep rupture strength of USC141 in solution treated and after aging
(a) creep rupture strength as a function of rupture time
(b) creep rupture elongation as a function of rupture time
(c) creep rupture strength as a function of Larson-Miller parameter

傾向であるが、試験温度700℃以上では両者は同程度となる。これは、試験温度650℃で少なくとも3,000 h程度までは、粒内の γ' 析出や粒界の炭化物等の化合物析出が途中段階であることが原因と考えられる。図3 (b)より、固溶化処理材のクリープ破断伸びは時効処理材と同様、おおむね20%以上の良好な延性を示している。図3 (a)より試験温度650℃では、固溶化処理材は時効処理材よりクリープ破断強度が低い、試験温度700℃以上においては両者はほぼ同程度であるため、図3 (c)のラーソンミラープロットより、700℃-10⁵ hに相当する固溶化処理材のクリープ破断強度は時効処理材と同様、約180 MPaと予測される。したがって、固溶化処理材においても700℃級A-USCの目標強度を満足すると推察される。

3.3 クリープ破断材の粒内組織

図4 (a) (b) (c)に固溶化処理材における試験温度700, 750, 800℃のクリープ破断材の粒内 γ' のSEM像を示す。 γ' のサイズはクリープ破断寿命が長くなるにつれて、また試験温度が高いほど大きい。図5に示すJMatProで計算したUSC141の温度と平衡析出量の関係図から、 γ' の固溶温度は約920℃であり、700, 750, 800℃は γ' の析出温度域であることがわかる。したがって、図4 (a) (b) (c)で観察される γ' は試験中に析出したものである。

固溶化処理材の試験温度700, 750, 800℃および時効処理材の試験温度700℃におけるクリープ破断材の粒内 γ' の平均粒子半径を画像解析により定量評価した。図6にクリープ破断寿命の1/3乗と γ' の平均粒子半径の相関関係を示す。固溶化処理材におけるクリープ破断材の γ' の平均粒子半径は、クリープ破断寿命の1/3乗と直線関係に

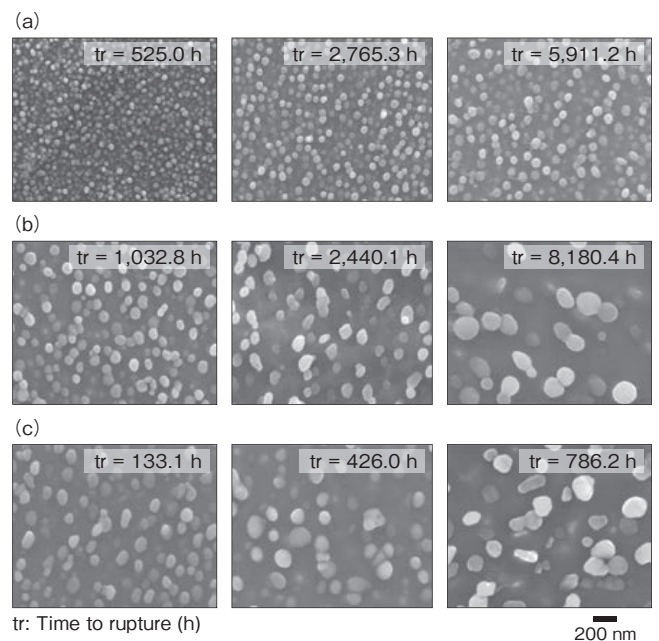


図4 固溶化処理材のクリープ破断材における γ' 粒子のSEM像
試験温度 (a) 700℃ (b) 750℃ (c) 800℃
Fig. 4 SEM Images of γ' particles after creep rupture test in solution treated
test temperature (a) 700℃ (b) 750℃ (c) 800℃

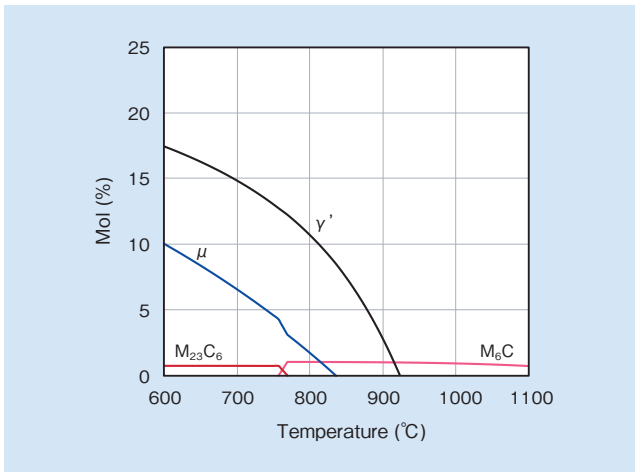


図5 JmatProによるUSC141の温度と平衡析出量の関係
Fig. 5 Equilibrium calculation of USC141 by JMatPro

あることから、クリープ破断試験中に析出した γ' が $1/3$ 乗則に従って成長しており、粗大化過程にあることがわかる。一方、時効処理材の試験温度700℃におけるクリープ破断材も同様に、 γ' の平均粒子半径はクリープ破断寿命の $1/3$ 乗と直線関係にあるが、その傾きは固溶化処理材と比較して小さい。この原因として、試験温度が時効処理温度よりも低いため、時効処理で析出した γ' は試験途中まで安定であると考えられる。時効処理(850℃で4 h保持したあと空冷、次いで760℃で16 h保持したあと空冷)は、ラーソンミラー法で700, 750, 800℃での保持時間に換算すると、それぞれ6,350, 436, 39 hに相当する。つまり、時効処理で析出した γ' は図6中に点線で示すように、試験温度700, 750, 800℃において、それぞれ約6,350 h ($18.5^{1/3}$ h), 436 h ($7.6^{1/3}$ h), 39 h ($3.4^{1/3}$ h) 近辺を境に成長速度が増加すると考えられる。

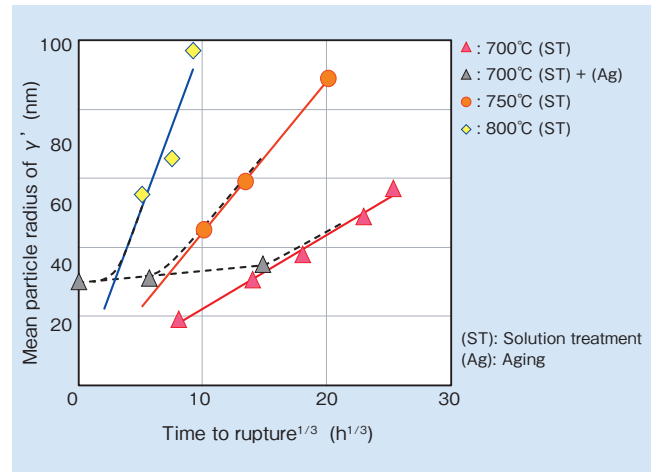


図6 固溶化処理材のクリープ破断寿命と γ' 平均粒子半径の相関関係
Fig. 6 Correlation between mean radius of γ' particles and creep rupture life in solution treated

(ST): Solution treatment (Ag): Aging

3.4 クリープ破断材の粒界組織

図7は、固溶化処理材の試験温度700℃におけるクリープ破断材(クリープ破断寿命 $tr = 16,385$ h)のFE-EPMA 反射電子像とC, Cr, Mo, Ti, Alの元素マップ画像を示している。粒界に化合物の存在が確認される。図2(a)(b)の固溶化処理材では粒界に化合物は観察されなかったため、図7で観察される粒界化合物はクリープ破断試験中に析出したものと考えられる。反射電子像から粒内および粒界には黒色と白色に見える化合物が観察される。元素マップ画像から黒く見える化合物はC, Cr, Moが濃化していることから $M_{23}C_6$ と判断できる。また、粒界に一部Ti, Alが同一箇所に濃化している部分は γ' 相である。その他、反射電子像で白く見える化合物は、Moが濃化して

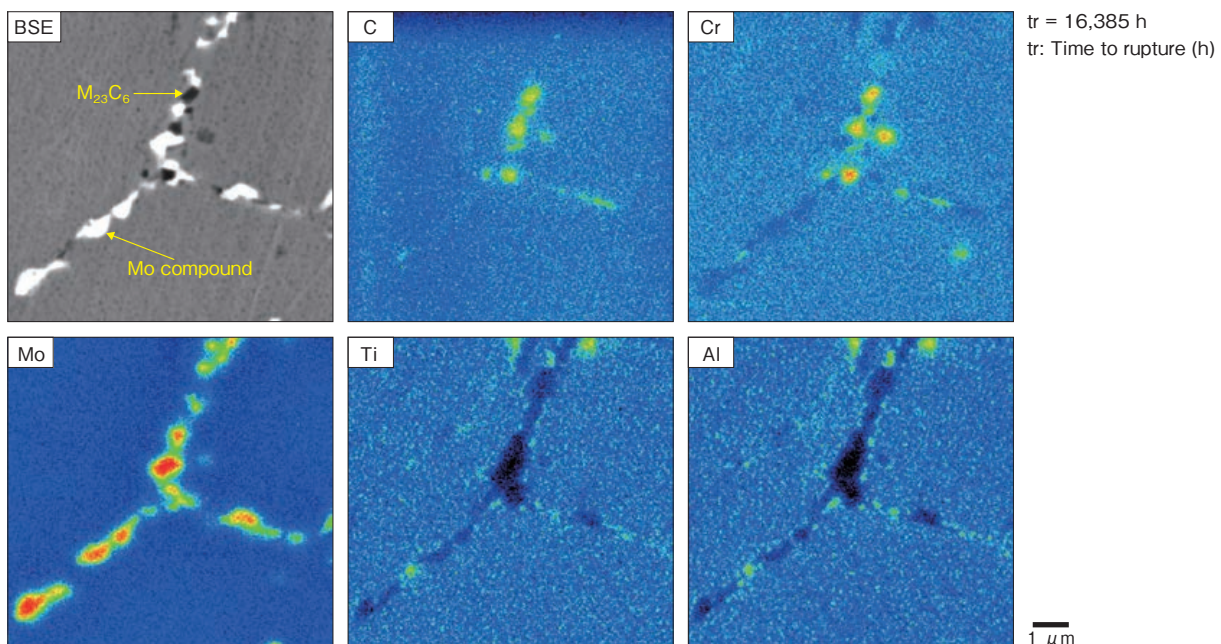


図7 固溶化処理材の試験温度700℃におけるクリープ破断材のFE-EPMA 反射電子像および元素マップ画像
Fig. 7 FE-EPMA, backscattered electron image and elemental map images after creep rupture test at 700℃ in solution treated

いるがCは濃化していないことから炭化物以外のMo化合物が析出しているものと考えられる。

Mo化合物は図5の平衡計算結果から μ 相である可能性が考えられる。図8(a)にMo化合物の暗視野像と[001]入射の電子回折図形、図8(b)にシミュレートした μ 相- Fe_7W_6 の[001]入射の電子回折図形を示す。Mo化合物と μ 相- Fe_7W_6 の電子回折図形が一致していることがわかる。また、表2にMo化合物のTEM-EDX分析の結果とJMatProで計算した μ 相の700°Cにおける平衡組成を示す。TEM-EDX分析結果と平衡計算値はおおむね同程度であることからMo化合物は μ 相であると言える。化学量論組成からMo化合物は μ 相-(Ni, Cr) $_7\text{Mo}_6$ と同定した。以上の結果から、固溶化処理材のクリーブ破断試験において、粒界には M_{23}C_6 、 γ' および μ 相が試験中に析出していることがわかる。

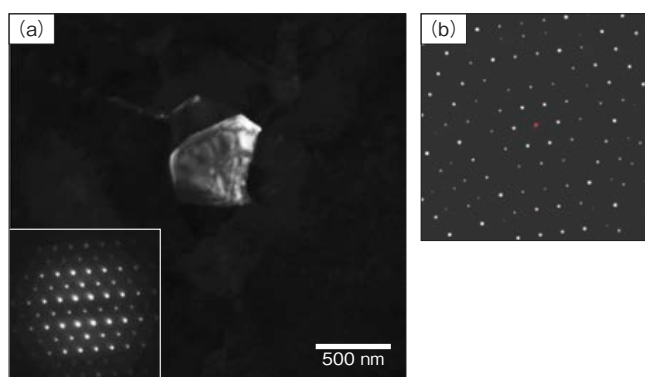


図8 Mo化合物のTEM解析
(a) 暗視野像および[001]入射電子回折図形
(b) μ 相- Fe_7W_6 の[001]入射電子回折図形(シミュレーション)
Fig. 8 TEM analysis of Mo compound
(a) dark field image and [001] zone axis SAD pattern
(b) [001] zone axis SAD pattern of μ phase- Fe_7W_6 (simulation)

表2 Mo化合物のTEM-EDX分析結果とJMatProによる700°Cでの μ 相平衡組成(at%)

Table 2 EDX analysis of Mo compound and equilibrium calculation of μ phase by JMatPro

	(at%)		
Evaluation contents	Ni	Cr	Mo
EDX analysis of Mo compound	34.5	18.0	47.5
Equilibrium calculation of μ phase by JMatPro	29.4	22.9	47.7

μ 相はhcp構造で A_7B_6 型のTCP (Topologically Close-Packed) 相として知られている。Moを多く含む既存のNi基合金ではAlloy252やAlloy41, Alloy625で観察の報告例があり、hcp構造の M_6C が成長するに伴い μ 相が形成されると報告されている⁵⁾。

高いクリーブ強度を発揮するためには、粒内だけを強化しても相対的に粒界が弱化してしまうため、両方を強化しなければならない。USC141は本来、時効処理で粒内に γ' 、粒界に M_{23}C_6 を析出させて強化させる設計である。今回、固溶化処理材のクリーブ中の組織変化を調査した結果、

図4、図7のように粒内に γ' 、粒界に M_{23}C_6 、 γ' および μ 相が析出していることが明らかとなった。つまり、粒内は γ' 、粒界は M_{23}C_6 、 γ' 、 μ 相によって強化しているものと考えられる。 μ 相はTCP相であるが、観察例が報告されているAlloy252やAlloy41, Alloy625においてクリーブ破断寿命の低下は表れていないと報告されている⁵⁾。また、Alloy80Aの粒界 γ' やNi-20Cr-20W合金の粒界 α_2 -W相において、析出量が増加するにつれてクリーブ速度が減少し、粒界析出物の種類とは関係なく粒界が強化される機構が提唱されている⁶⁾。したがって、USC141においても μ 相の粒界析出はクリーブ破断寿命を低下させる効果はないと考えられるが、さらに長時間破断寿命の組織観察を行い、その影響を見極める必要がある。

4. USC141のボイラーチューブ認定取得評価

図3より、固溶化処理材の700°C - 10⁵ hに相当するクリーブ破断強度は約180 MPaと予測され、A-USCの目標クリーブ破断強度100 MPa以上を満足する見込みである。そのため、固溶化処理材でもボイラーチューブへの使用が可能と判断し、チューブの認定評価を開始した。図9は、USC141のボイラーチューブ試作材の外観写真を示している。形状や割れ等の問題はなく良好に試作ができていることを確認した。チューブ試作材の曲げ性や溶接性を調査した結果、良好であった。また、クリーブ破断試験は進行中であるが、現段階では良好なレベルであることを確認している。



図9 USC141のボイラーチューブ試作材の外観
Fig. 9 Appearance of USC141 trial tube

5. 結 言

USC141 の固溶化処理材について、クリープ破断特性と金属組織を調査した結果、以下の結論を得た。

- (1) 固溶化処理材の 700℃ - 10⁵ h における推定クリープ破断強度は、時効処理材と同様、約 180 MPa である。これは 700℃ 級 A-USC の目標クリープ破断強度である 100 MPa 以上を満足しているものと考えられる。
- (2) 固溶化処理材のクリープ破断試験材の金属組織は、粒内に γ' が析出しており、破断寿命の 1/3 乗則に従って成長している。また、粒界には $M_{23}C_6$ 、 γ' の他、 μ 相 - $(Ni, Cr)_7Mo_6$ が析出している。クリープ破断試験中に粒内に γ' 、粒界には炭化物等の化合物が析出するため、固溶化処理材のクリープ破断特性は時効処理材と同等であると考えられる。

引用文献

- 1) 福田雅文：特殊鋼 60 卷 (2011), 6 号, p8.
- 2) 大野丈博, 上原利弘, 都地昭宏, 桂木進, 今野晋也, 土井裕之：CAMP-ISIJ, vol.21 (2008), p1026.
- 3) 梶川耕司, 佐藤健史, 山田人久：鉄と鋼, vol.95 (2009), No.8, p21.
- 4) 鴨志田宏紀, 佐藤順, 今野晋也, 土井裕之：耐熱金属材料 123 委員会研究報告 vol.50 (2009), No.3, p305.
- 5) C.T.Sims, N, S, Stoloff, W.C.Hagel: SUPERALLOYS II, p222.
- 6) アプデル・モネム・エルバタハギ, 松尾孝, 菊池實：鉄と鋼, 第 76 年 (1990) 第 5 号, p125.



青木 宙也

Chuya Aoki

日立金属株式会社
高級金属カンパニー
冶金研究所



上原 利弘

Toshihiro Uehara

日立金属株式会社
高級金属カンパニー
冶金研究所
博士 (工学) 技術士 (金属部門)



鴨志田 宏紀

Hironori Kamoshida

三菱日立パワーシステムズ株式会社



今野 晋也

Shinya Imano

三菱日立パワーシステムズ株式会社
博士 (工学)



佐藤 恭

Takashi Sato

パブコック日立株式会社