

超々臨界圧蒸気タービン材料の組成設計

学位論文内容の要旨

近年、電力分野において地球資源の有効活用および環境問題に対応するため、一層の発電効率の向上が進んでいる。その一つの有力な手段として、火力発電用蒸気タービンは、蒸気温度の高温化および高圧化が図られてきた。本研究は、その実現に大きく貢献した蒸気タービン構成部品材料の耐熱性向上、焼戻脆化の軽減ならびに耐エロージョン性の発現など材料および材料技術の開発研究に関するものである。

第一章は、火力発電における最近の社会的な要求、それに応じた、タービンの動向と蒸気条件の具体的な高温・高圧化の動き、さらに、使用材料に求められる基本的特性と蒸気条件の上昇に対応した8項目の材料研究の概要を述べた。

第二章では、566℃級蒸気タービンに適用した3項目の材料技術について述べた。第一は、10.5Cr-1Mo-V-0.1Nb-N 鋳鋼の開発である。同系組成の既存翼材やロータ材を参考に、大型鋳物として化学成分と熱処理条件の最適化を図った。その結果、高強度化にNbの添加は欠かせないが、延・靱性の低下を考慮して0.1%程度に抑制する、Cは溶接性を考えて0.15%程度に下げることが適当であり、ミクロ組織の安定性からCr当量<9.5が必要であることを明らかにした。熱処理ではNb析出物およびδフェライト固溶のため1070℃高温焼鈍の採用と、その後、焼きならし+二段焼戻処理が適当である。以上の施策により566℃、10万時間クリープ破断強度、120MPaを達成し、31MPa、566/566/566℃蒸気条件の超々臨界圧機高温・高圧部の耐圧部品をこの材料で製造した。

スーパークリーン鋼は、焼戻脆化感受性が、 J ファクター $= (Si+Mn)(P+Sn) \times 10^4$ と相関性のあることを見出し、それを10以下とする材料設計思想を3.5%NiCrMoVロータ鋼に適用したものである。これにより、従来鋼と異なる焼戻脆化しない特性を検証し、その特性を有する3.5%NiCrMoV低圧ロータ鋼を実現した。この材料は、入口蒸気温度の上昇した上述の超々臨界圧機低圧ロータに初めて適用され、従来鋼では避け得ない焼戻脆化現象を回避し、効率向上に貢献している。

ハウ化処理ノズルは、ボイラチューブから剥離し、飛来する高速の高温酸化物が、タービンノズルに激しいエロージョンを発生させる問題に対して、有効な対策を提供した。高温エロージョン試験装置を製作し、固体粒子によるエロージョン現象の理解とそれに耐える表面処理を検討した結果、ノズル材料に対する固体粒子エロージョンが約30°の角度で激しく、そのエロージョンレイトが固体粒子の衝突速度の指数関数で表せること、そしてハウ化処理が最大の耐エロージョン性を示すことを明らかにした。ついで、12Cr耐熱鋼ノ

ズル材のホウ化処理層が、高温安定性の高い Fe_2B 、 FeB 、および CrB から構成されることや、B およびその他構成元素の濃度分布を明らかにし、硬さが 1600Hv と高いことや基材との密着性に優れることなどが有利に働くことを示した。

第三章は、600℃級タービンの高温部を対象とした改良 12Cr 鋼と称する 3 種の材料開発に関するものである。従来の 12CrMoVNbN 鋼を基本に、高融点金属である W の添加と低 C 化をクリープ破断強度の強化手段とし、組織の安定性維持のため Ni を増量して Cr 当量を調整する材料設計指針を採用した。

この思想で耐熱性を改善した改良 12Cr ロータ鋼において、フェライト形成元素である W の 1% 添加とオーステナイト形成元素である C の減少 (0.18→0.14%) が有効であることを明らかにし、反面、クリープ破断強度を阻害しない範囲の Ni 増量 (0.4→0.8%) で合金バランスを補った。この化学成分 (0.14C-10.5CrMoVNb-1W-0.8Ni) による実寸大ロータの試作から、ロータ鋼としての適合性を確認し、593℃、10 万時間クリープ破断強度 100MPa 以上の目標強度を有することを示した。

改良 12Cr 鋳鋼は、同様の思想に従い従来 12Cr 鋳鋼を改良したものである。クリープ破断強度に対して W の添加および C の低減 (0.15→0.12%) 効果は明瞭であった。延・韌性は Ni 増量などにより十分に補完され、従来 12Cr 鋳鋼より優れることを明らかにした。以上の改良を加えた結果、目標のクリープ破断強度を有する 0.12C-10CrMoVNbN-0.8W-0.9Ni 鋳鋼を製品化できた。

改良 12Cr 翼鋼は、Nb 含有量の高い従来 12Cr 翼鋼を同様思想で改良したものである。寸法が小形ゆえに強化元素の増量が可能であるが、Nb の多量添加は延・韌性に有害で、クリープ破断強度の維持にも効果が明瞭でないため、0.2% 程度に抑えた。W の添加と C の低減は、ロータおよび鋳鋼と同様に有効で、化学成分を 0.16C-11CrMoV-0.2Nb-N-1.1W-0.8Ni に決定し、製品化した。

加えて、改良 12Cr 鋼のマトリクスに固溶する元素、析出物とその形態などを調査し、合金元素の役割や強化メカニズムを考察した。特に、W は、クリープ中に組織の回復を遅らせる効果が破断強度に寄与すると推察された。また、初期に W の 80% がマトリクスに固溶し、強化に寄与するが、クリープ中には Laves 相 ($\text{Fe}_2(\text{W}, \text{Mo})$) を析出し、破断時の固溶量は 0.4~0.6% 程度に低減することを明らかにした。

第四章は、630℃級を目指した 2 種の新型 12Cr 鋼の開発に関するものである。新型 12Cr ロータ鋼は、Mo 当量 = $\text{Mo} + 1/2\text{W} = 1.5$ を基本に W の 1.8% への増量と B 添加がクリープ破断強度向上の主要手段である。その他に、C、Mn および Ni の低減などを盛り込んでいる。強化元素であるフェライト形成元素の増量と、C、Mn および Ni などオーステナイト形成元素の低減による合金バランスの変動に対し、 A_1 変態温度に影響の小さい Co を添加して調節した。その結果、W の増量と B の顕著な添加効果が明らかになった。Co は合金バランスをとるのに有効だけでなく、3% の添加はクリープ破断強度にも有効である。このような合金設計により、クリープ破断強度で改良 12Cr 鋼をはるかに凌ぐ、0.10C-10Cr-1.8W-0.7MoVNbN-3Co-0.01B の新型 12Cr ロータ鋼を提供できることを示した。

新型 12Cr 翼鋼は、ロータに比べて小型材料である有利さを生かし、さらなる W の増量と B および Re 添加をクリープ破断強度向上の手段とした。2.6W-0.1Mo 系および B 添加の有効

性を示し、W などがクリープ中に粒界やマルテンサイトのラス境界に塊状の Laves 相を高密度に析出させ、粒界強化に働く可能性を示した。Re の添加は、0.5%までの範囲で、特に 650℃でのクリープ破断強度向上に有効であった。Re は、Re 自体の固溶強化に加え、クリープ中における W の固溶量低減を抑制し、W の固溶強化を維持する効果があると推察された。

一方、新型 12Cr 鋼に共通する課題として、ESR 溶解時における B 濃度管理の難しさや粗大な複合ホウ化物が生成し易いことを明らかにした。その防止には、特に、B および N 濃度を厳格に管理できる ESR 設備や使用スラグの適切な選定が必要である。

最後に、第五章で、これらの材料が、いずれも高効率機の基幹部品材料として製品化され、電力の安定供給とタービンの効率向上に著しく貢献している例を示した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 石 井 邦 宜
副 査 教 授 工 藤 昌 行
副 査 教 授 大 貫 惣 明
副 査 教 授 高 橋 平七郎

学 位 論 文 題 名

超々臨界圧蒸気タービン材料の組成設計

本論文は火力発電効率の向上に有効な蒸気タービンの高圧化および蒸気温度の高温化を図り、構成部品材料の耐熱性向上、焼戻脆化の軽減ならびに耐エロージョン性の発現などに関する研究であり、その成果は以下のようにまとめられる。

ベースとなる566℃級蒸気タービン材料では、10.5Cr-1Mo-V-0.1Nb-N大型鋳物用鋼の化学成分の最適化を図り、延・韌性の低下を考慮してNb<0.1%、溶接性を考慮してC<0.15%、ミクロ組織の安定性からCr当量<9.5が必要であることを明らかにした。また、熱処理ではNb析出物およびδフェライト固溶のため1070℃高温焼鈍の採用し、焼きならしの後に2段焼戻を行う処理法を考案した。以上により、566℃、10万時間クリープ破断強度、120MPaを達成し、31MPa、566℃級蒸気条件の超々臨界圧機用高温・高圧部品材料の製造に成功した。

一方、焼戻脆化感受性が、 J ファクター $= (Si+Mn)(P+Sn) \times 10^4$ と相関性のあることを見出し、それを10以下とすることで焼戻脆化しない特性を得ることを明らかにした。これにより、3.5%NiCrMoV低圧ロータ鋼を実現し、566℃級超々臨界圧機用低圧ロータの効率向上に貢献した。

ボイラチューブから剥離して飛来する高速の高温酸化物が、タービンノズルに激しいエロージョンを発生させる問題について、高温エロージョン試験装置を製作して研究した。その結果、固体粒子エロージョンはノズル材料に対し約30°の角度で粒子のあたるときが最も激しく、そのエロージョン速度は固体粒子の衝突速度の指数関数で表せることを明らかにした。その対策として、ノズル表面のホウ化処理が最大の耐エロージョン性を示すことを見いだした。また、12Cr耐熱鋼ノズル材のホウ化処理層が、高温安定性の高いFe₂B、FeB、およびCrBから構成されること、硬度が1600Hvと高く、基材との密着性に優れることなどを示した。

600℃級タービンの高温部材開発に関しては、566℃級材料を基本にして、フェライト形成元素であるWの添加とオーステナイト形成元素であるCの減少をクリープ破断強度強化の手段とし、組織の安定性維持のためNiを増量してCr当量を調整する組成設計の新指針を考案した。これに基づき、Wの1%添加、Cは0.18から0.14%へ減少、Niは0.4から0.8%へと増加させた鋼を試作し、593℃、10万時間クリープ破断強度100MPa以上を有することを示した。鋳鋼の場合は実際の溶製や使用中の組成変化などを考慮して、0.12C-10CrMoVNbN-0.8W-0.9Niとする改良12Cr鋳鋼の製品化に成功した。

タービン翼鋼では、寸法が小形ゆえに強化元素の増量が可能であるものの、Nbの多量添加は延性・靱性に有害であることから0.2%程度に抑えた。この場合、改良12Cr翼鋼として0.16C-11CrMoV-0.2Nb-N-1.1W-0.8Niとして製品化した。

さらに、改良12Cr鋼のマトリックスに固溶する元素、析出物とその形態などを調査し、合金元素の役割や強化メカニズムを考察した。特に、Wは、クリープ中に組織の回復を遅らせる効果が破断強度に寄与すると推察された。また、添加したWの80%はマトリックスに固溶し強化に寄与するが、使用中にLaves相 ($\text{Fe}_2(\text{W}, \text{Mo})$) を析出し、破断時の固溶量は0.4~0.6%程度に低減することを明らかにした。

さらに高温の630℃級のタービン材料に関しては、Mo当量 $=\text{Mo}+1/2\text{W}=1.5$ を基本にWの1.8%への増量とB添加をクリープ破断強度向上の新たな指針とした。強化元素であるフェライト形成元素の増量と、C、Mn、Niなどオーステナイト形成元素の低減による合金バランスの変動に対し、 A_1 変態温度に影響の小さいCoを添加して調節した。その結果、Wの増量とBの顕著な添加効果が明らかになった。Coは合金バランスをとるのに有効だけでなく、3%の添加はクリープ破断強度にも有効である。このような合金設計により、クリープ破断強度で改良12Cr鋼をはるかに凌ぐ、0.10C-10Cr-1.8W-0.7MoVNbN-3Co-0.01Bの新型12Crロータ鋼を実用化できることを示した。

タービン翼鋼については、小型材料である有利さを生かし、さらなるWの増量とBおよび新たにRe添加をクリープ破断強度向上の手段とした。この場合、Wはクリープ中に粒界やマルテンサイトのラス境界に塊状のLaves相を高密度に析出させ、粒界強化に働く可能性を示した。Reの添加は、0.5%までの範囲で、特に650℃でのクリープ破断強度向上に有効であった。Reは、Re自体の固溶強化に加え、クリープ中におけるWの固溶量低減を抑制し、Wの固溶強化を維持する効果があると推察された。

これを要するに、著者は、超々臨界圧蒸気タービン材料について、実用に耐え得る組成設計指針を確立したものであり、耐熱材料の開発ならびに材料工学に貢献するところ大である。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。