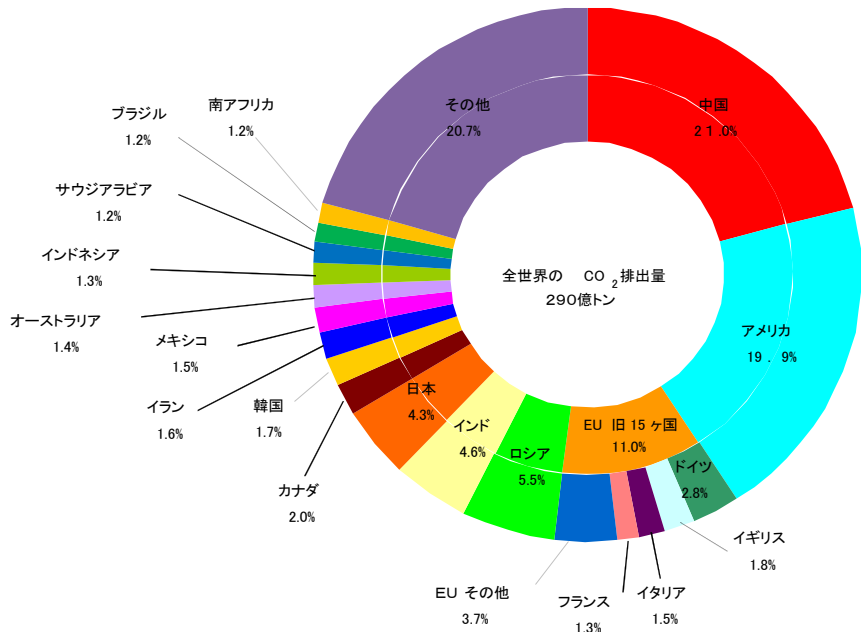


TODAY

## COP16 以後の地球温暖化環境対策の方向—わが国の 25%削減の幻想



東京大学  
大学院工学系研究科  
マテリアル工学専攻  
教授 足立 芳寛



出典：IEA「KEY WORLD ENERGY STATISTICS」2009を元に環境省作成

図1. 2007年の国別温室効果ガス排出量

### 1. COP16 に至る道程

昨年末にデンマークで開催されたCOP15は、オバマ米大統領、温家宝中国首相を含む主要各国の元首らの会合を経ても、「コペンハーゲン合意」は留意 (take note) に留まった。地球の温暖化対策には全世界が取り組む事が必要でそのため気候変動枠組み条約が国連主導で提唱され1997年の京都国会合 (COP3) で京都議定書が合意されてきた。その後、米国離脱など紆余曲折はあったものの2005年に発効している。しかしながら、この議定書の目標年次は、2012年までであり、米国や中国などの主要温排出国も欠けている為、ポスト京都以降の全面的な解決をめざしたのがCOP15会合で、今年のCOP16も同様の会合となった。

### 2. COP15の本質

地球気候の変動が人為なるものかどうかを世界の叡智で検討する場としてIPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) が設けられた。

この場での研究データ操作疑惑が持ち上るなど、温暖化犯人捜しに疑念もあるが、過去200年、産業革命以後の人類の排出してきた二酸化炭素を中心とする温暖化効果ガスは、今後途上国の成長に伴う排出を考えると早急な対策が必要な事には変わらない。問題は現在のCO<sub>2</sub>排出量290億トンが今後急激に増加する事にどう対応するか。その対応策を考える上で留意すべき点を見ると、世界の主要排出国は、中国、米国がともに20%を占めている事 (図1)。人口当たりの排出量は米国を筆頭に先進国が多く、途上国の4~10倍にもなる事 (今後の途上国の成長にともない爆発的な増加を暗示—図2)。また、産業革命後からの累積排出量 (ある意味で現在までの犯人は) 図3に示す様に米国・中国・ロシアに加え欧州各国の寄与が大きい事などが挙げられる。

これらが、今後の世界的な枠組みを討議する上での主要な論点と見られる。これらのデータからも我国のモデルは、単年度排出量、人口当たり排

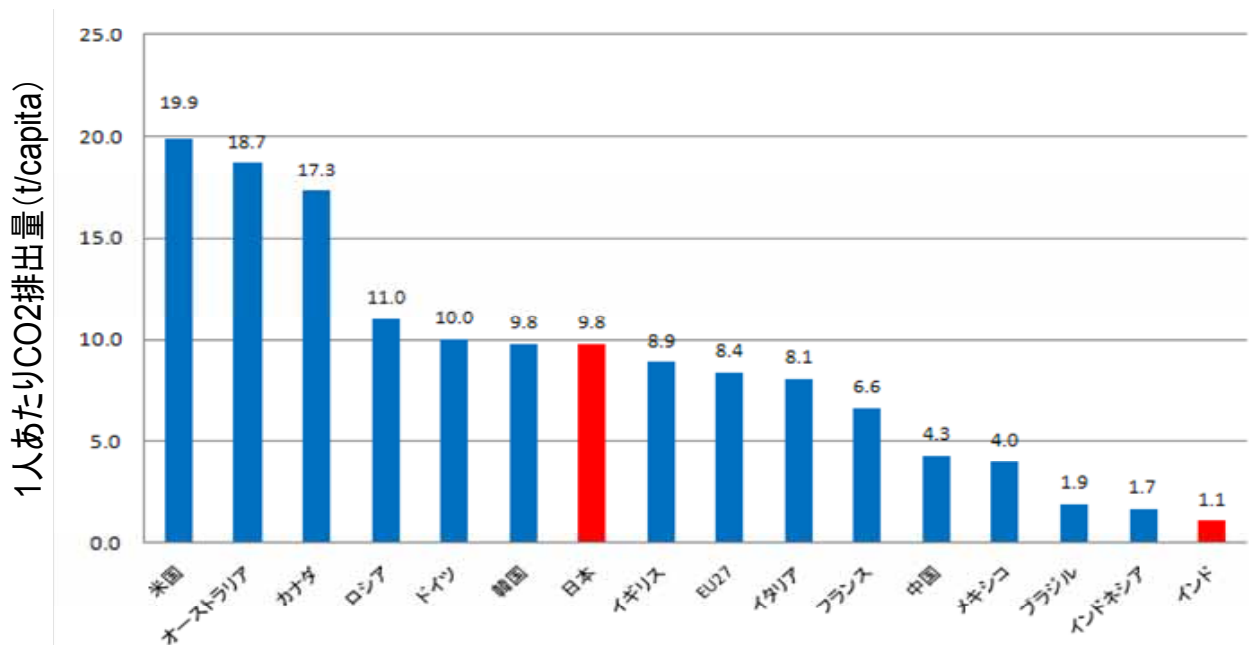


図2. 2005年における1人あたりのCO<sub>2</sub>排出

出量、累積排出量ともに経済活動規模を勘案すると今後の世界経済活動における温暖化対応低炭素モデルであると言えよう。

### 3. 我が国の貢献のあるべき姿と25%削減の幻想

現在、我が国は、2020年までに1990年比25%削減を明言しているが、現状290億トンの世界排出量、米国、中国、インドで130億トンに対し、我が国は13億トンであり全世界に占める割合は4%にすぎない。姿勢としては、世界にアピールする事も重要であるが、根本的解決は、我が国の省エネ、省資源技術による低炭素社会モデルを世界に輸出し普及させる事であろう。地球温暖化問題解決に実質的な貢献を果たす事になるこれらの省エネ、省資源技術は、製品の製造段階はもとより、製造されたエネルギー消費効率の優れた製品を世界に輸出して使用する段階での省エネ効果も期待できる事から、世界全体量の削減にわが国内での25%削減よりはるかに多大に寄与すると考えられる。

### 4. 環境の見える化技術

COPなど国際会議における温暖化対策への取り組みは各国の利害の衝突と世界経済の低迷から迷走を続ける一方、途上国が世界の成長センターである現状からは、CO<sub>2</sub>排出量は我が国の血のにじむ25%カット施策を尻目に爆発的に増加すると思われる。

我が国は現行の世界最高水準の低炭素モデルを更に発展させるとともに、これらを世界に輸出することにより、世界シェア4%の排出量をやみくもに25%カットし製造業の息の根を止めかねない政策より、はるかに抜本的に貢献する政策への転換が合理的であろう。

今、求められるのは、これからの効果量を定量的に推計する手法の開発とその実例を示すことでもあるが、筆者らの活動もこの点に重点を設けており、今月、東京大学出版会より「マテリアル環境工学」として発刊もしているので、読者の方々の参考になれば幸いである。

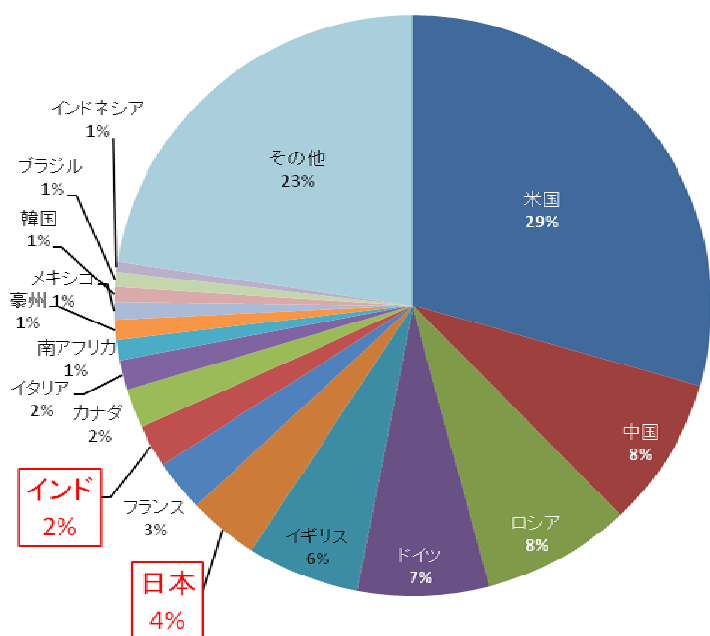


図3. 1850年から2005年までの国別CO<sub>2</sub>累積排出量

NEDO「鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発」  
 における高温クリープサブグループ (SG) の活動 (3)  
 700℃級高効率火力発電に適用される新しい耐熱材料とクリープ強度予測技術の開発  
 九州工業大学大学院工学研究院 増山 不二光 (高温クリープ SG リーダ)

1. はじめに

NEDO「鉄鋼材料の革新的高強度・高機能化基盤研究開発」高温クリープサブグループ (SG) では「溶接継手特性に優れた耐熱鋼の合金設計指針提示と長時間クリープ強度予測法の開発」を目的として、将来の700℃級高効率超々臨界圧火力発電プラント高温機器に使用できる650℃用フェライト系鋼、700℃用オーステナイト系鋼および750℃用Ni基合金の研究開発とFactor of 1.2の高精度強度予測技術の研究開発を行っている。プロジェクト研究の4年目に入った現在、すでに所期の目標を達成する新材料開発の目処を得ており、新しい耐熱材料開発のための指導原理を提示した。新材料開発の経緯とその成果の詳細については、すでに本紙No.279<sup>1)</sup>で報告したので、以下にはその概要を述べるにとどめ、主として、もう一方の課題である長時間強度予測技術の開発に関する研究状況と成果を紹介する。

2. 700℃級高効率火力発電用耐熱材料と強度予測技術開発の必要性和本研究の目的

省資源・省エネルギーの推進と地球環境温暖化問題の解決のために石炭火力の高効率化は不可欠である。1990年代に入って蒸気温度が引き上げられ、現在ではUltra Super Critical (USC) プラントとして約600℃まで上昇している。これは約630℃まで使用できる高強度9-12%Crフェライト系鋼が開発されたことによって実現した。しかし、約10年前から欧州、米国は約700℃まで蒸気条

件を上昇させたAdvanced Ultra Super Critical (A-USC) プラントの開発を開始し、さらなる高効率化によって一層のCO<sub>2</sub>削減を進めようとしている。日本でも欧米に遅れながら、最近、図1<sup>2)</sup>に示すような計画でA-USCプラントの開発に着手した。蒸気条件を700℃級にすることによって効率は現在のUSC条件の42%から46-48% (高位発熱量ベース)に向上し、約10%のCO<sub>2</sub>排出量削減が可能になる。しかし、700℃級A-USCプラントを実現させるためには既存材料よりも一段とクリープ強度の高い新材料が不可欠である。これらの材料は、フェライト系鋼、オーステナイト系鋼およびNi基合金からなるが、既存材料の強度の範囲ではより高価なオーステナイト系鋼やNi基合金を多用しなければならず、経済性の面からプラントの成立が困難になる。また、既存材料は設計上必要とされる10万時間、100MPaの強度を満たす温度が、経済性から要求される目標温度、すなわちフェライト系鋼、オーステナイト系鋼およびNi基合金に対する、それぞれ650℃、700℃および750℃に達しない。さらに、プラント建設のためにはいずれの材料も溶接構造物として強度・信頼性を確保しなければならないが、特にフェライト系鋼においては溶接熱影響部 (HAZ) の強度が母材に比べて著しく低下する問題がある。このような観点から本研究は、図に示したように特にボイラ分野に対して材料基盤技術を提供し、A-USC開発に貢献しようとするものである。

一方で、設計で要求される10万時間以上の強度は一般

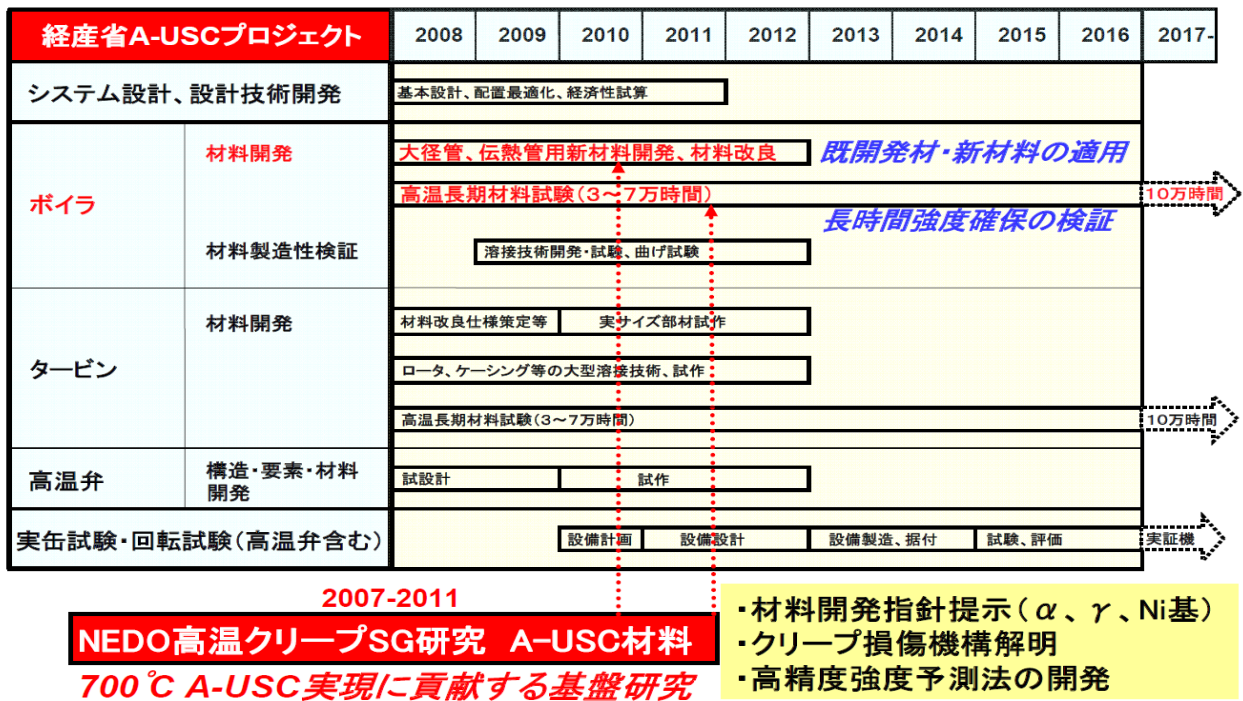


図1 700℃超々臨界圧発電プラント開発と材料・強度予測技術開発

に温度時間パラメータ (TTP) 法などによって外挿して求めるが、長時間データが取得されるたびに外挿強度が低下するという、クリープ強度の予測精度の問題がある。この問題は従来の単純な外挿では予測強度が不正確であり、開発材料の強度と運転供用中の材料の寿命評価に対する信頼性を保証できないことを意味する。ナノレベルで組織制御され、高強度化された最近の開発材料は、クリープの過程で生じる材料学的な変化、すなわち劣化・損傷が従来の標準材料では経験されていないか、知見がない場合が多く、掘りどころとするデータが少なく、系統的に取得されていない。

以上のことから、本研究では目標の材料開発を確実なものとするため 10 万時間 100MPa を有する 650℃ 用フェライト系鋼、700℃ 用オーステナイト鋼および 750℃ 用 Ni 基合金に対する合金設計指針を提示するとともに、クリープ過程のナノレベルでの組織変化や実環境下での強度評価とデータ整備を行って、基盤的な強度・組織診断データベースを確立し、プラットフォームを構築して Factor of 1.2 の高精度長時間強度予測技術を開発することを目的とする。

### 3. 700℃級高効率火力発電用耐熱材料の開発

開発の経緯と成果は既報<sup>1)</sup>で詳述したが、それぞれの目標温度で 3 万時間あるいは 10 万時間で 100MPa のクリープ破断強度を有する溶接熱影響部強度低下抑制型のフェライト系鋼、オーステナイト系鋼および Ni 基合金を世界で初めて見出し、これらの合金設計指針を提示した。開発した材料の既存材料の中での位置付けを図 2 に示す。いずれも新しく見出した強化機構や実験結果によって開発されたもので、既存合金より約 30℃ 高い温度で使用することが可能になると考えられる。

### 4. 長時間強度予測技術の開発

#### (1) フェライト系鋼の長時間強度に及ぼす組成因子と溶接熱影響部強度の評価

開発材料を実用する場合には仕様を決め、規格化する必要があるが、規格では要求されるクリープ強度を発現させるために化学成分範囲や熱処理条件が厳しく制限される。一方、クリープ強度は材料に含まれる化学成分、熱処理条件および構成相、つまり材料のマイクロ組織の影響を受けるために、規格に規定された化学成分範囲内の材料であってもヒート毎に異なり、特に高強度フェライト系鋼では強度にばらつきがみられることがある。したがって、クリープ破断強度に及ぼす化学成分、構成相、熱処理条件などの影響に関する詳細な知見が得られれば、この種材料の最適材料仕様の確立および精度の高いクリープ強度予測に寄与できる。そこで本研究では、既存の規格鋼である Gr.91 (9Cr-1Mo-V-Nb) 鋼や Gr.92 (9Cr-0.5Mo-1.8W-V-Nb) 鋼を対象とし、組成 (化学成分)、熱処理 (プロセス)、組織 (相の種類、量、組成)、機械的性質等の材料構成条件 (ナノ組織因子) とクリープ破断強度との関係について、これまでに得られたデータベースおよび最新の文献データに加えて、熱力学計算システムを用いた相平衡計算結果に基づいて解析し、因果関係を明らかにした。一例として、Gr.91 鋼における Cr 量、MX 量、VX/NbX 比、Mo の  $M_{23}C_6$  と bcc (マトリックス) への分配比とクリープ破断強度との関係を図 3 に示す。Mo についてみると、Mo がマトリックスよりも  $M_{23}C_6$  中へ固溶した方がクリープ破断強度は高くなることを示している。高強度フェライト系鋼においては、粒界に析出した  $M_{23}C_6$  がクリープ進行に伴って粗大化することによりマルテンサイト組織のサブグレイン化が起こるが、拡散の遅い Mo がマトリックスよりも  $M_{23}C_6$  に多く固溶することで粗大化が抑制される結

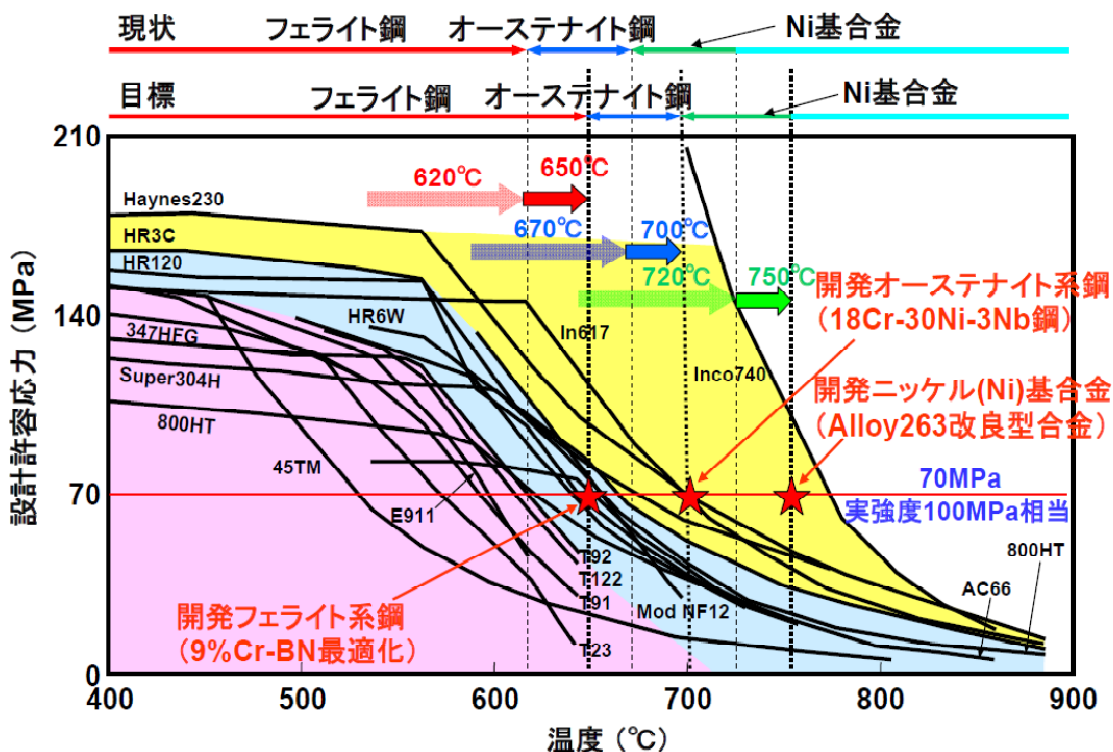
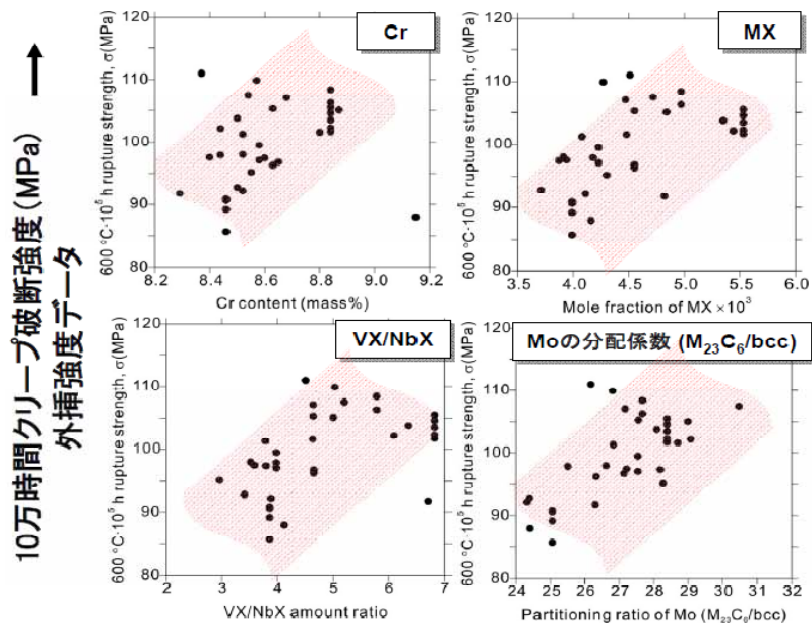


図2 ボイラ材料の強度と開発材料の位置付け



成分・組織因子(成分、構成相の量・分配比等) → 改良9Cr鋼、相平衡計算データ

図3 Gr.91 鋼の 10 万時間クリープ破断強度と化学成分、構成相組成の関係

果、高いクリープ破断強度を示すと考えられる。

高強度フェライト系鋼における溶接熱影響部のクリープ強度の低下については微小部分の材料特性の変化であるために、その材料学的な評価や強度の測定が極めて難しい。したがって化学成分や析出現象に関わる熱力学的組織安定性を、組織自由エネルギーとして評価することによって微小部分のクリープ抵抗を予測し、Type IV 破壊の可能性の有無を評価することが有効である。また、Small punch クリープ試験法を高度化し、従来の 10x10mm、厚さ 1mm の試験片より、一段と小さくした 3mm 直径、厚さ 0.25mm の試験片で微小部分のクリープ抵抗を測定して特性が連続的に変化した溶接熱影響部のクリープ強度を評価することができる。図 4 に Gr.91 鋼と Gr.92 鋼の

転位密度と組織自由エネルギーの溶接熱影響部内の分布を、また、図 5 に Small punch(SP) クリープ試験法と 3mm 直径、0.25mm 厚さの試験片を用いた溶接熱影響部内のクリープ破断試験結果を標準試験片による母材のデータと比較して示す。これらの結果から従来の高強度フェライト系鋼の溶接熱影響部の微小部分のクリープ強度の低下を知ることができ、開発材の溶接熱影響部のクリープ強度低下の可能性の有無を評価することができる。

(2) クリープによるナノ組織劣化の測定  
開発されたフェライト系鋼、オーステナイト系鋼および Ni 基合金はそれぞれの最高使用限界温度で使用される場合、長時間強度予測の不確かさがあれば現在使用されている高強度フェライト系鋼と同じように実機使用中に早期破断が発生する可能性がある。したがって、これからの材料開発ではこのような問題の有無を事前に明らかにしておく必要がある。そのためには、クリープ中の材料の組織変化を

解明して理解しておかなければならない。このような知識は材料を使用したときの保守、メンテナンスにも不可欠であり、寿命評価のツールとしても開発が必要である。以下には、このプロジェクトで研究している方法について述べる。

フェライト系鋼の溶接熱影響部の微小部分のクリープによる組織劣化の評価には熱力学に基づいた組織自由エネルギーの計算が有効であり、また、微小部分のクリープ強度の測定には先進的な Small punch クリープ試験法が有効であることをすでに述べた。これらの手法はフェライト系鋼以外にもオーステナイト系鋼や Ni 基合金の組織安定性評価および小さい試料をサンプリングしたときのクリープ強度測定にも有効である。しかし、マルテンサイト

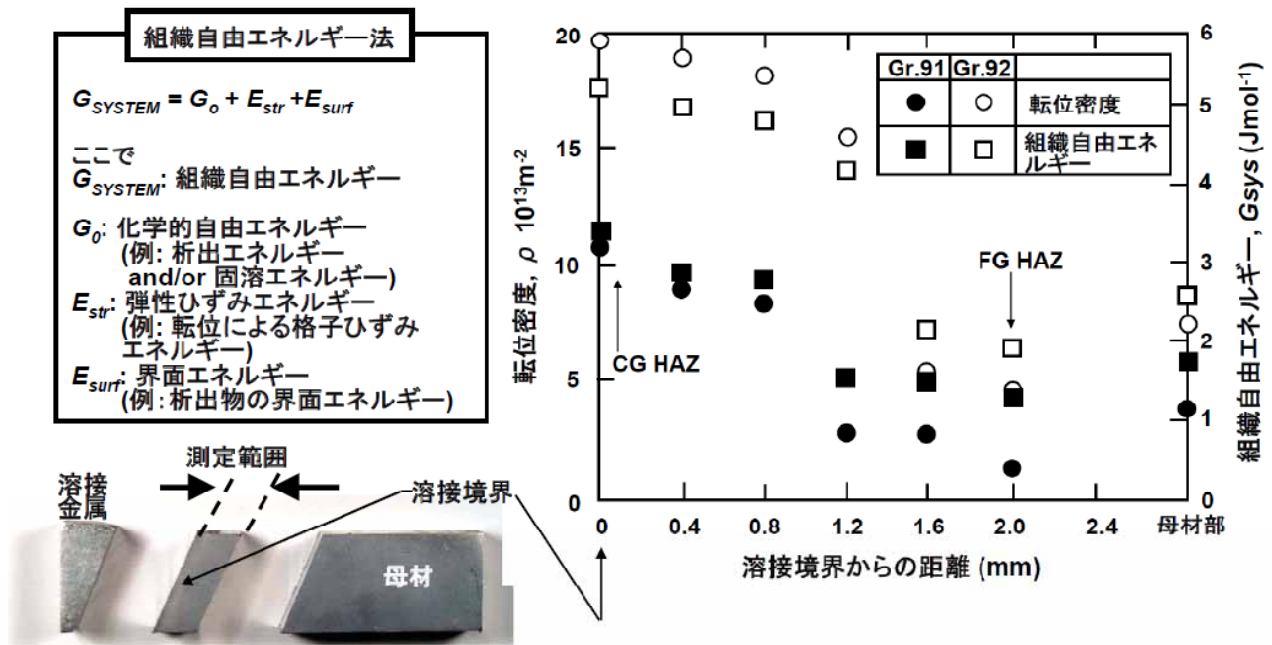


図4 Gr.91 鋼および Gr.92 鋼の転位密度組織自由エネルギーの溶接熱影響部内の分布

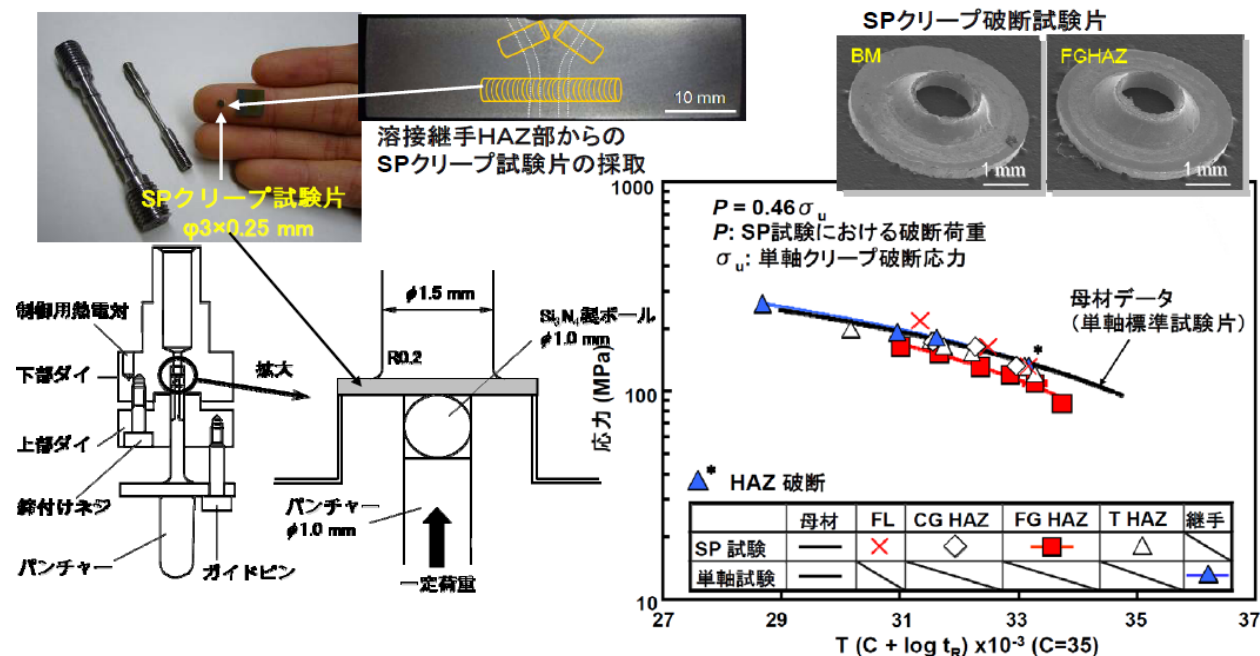


図5 SPクリープ破断試験法と8Cr-2W-VTa鋼溶接熱影響部内のクリープ破断強度

組織からなる9-12%Crフェライト系鋼のクリープ劣化過程はより複雑であり、劣化の素過程はマルテンサイト組織の崩壊であると考えられる。マルテンサイト組織は結晶学的に評価することが可能であるので、走査電子顕微鏡(SEM: Scanning Electron Microscopy)で試料表面に電子線を照射したときに得られる回折図形、すなわちEBSP(Electron Backscattering Diffraction Pattern)によって結晶方位に関する情報を得ることができる。たとえば、図6に示すようにクリープ途中の種々の寿命比で中断したクリープ試験片の結晶方位分布を測定するとミスオリエンテーションの分布が試験片の寿命比、すなわちクリープ損傷量によって変化することが分かる。

金属材料中に打ち込まれた陽電子は、原子空孔、ポイド、転位、析出物、粒界等の欠陥に捕獲され、その位置で電子と対消滅してガンマ線を放出する。欠陥があると陽電子が材料に入射してからガンマ線が発生するまでの時間(陽電子寿命)が長くなる。陽電子寿命は欠陥の種類によって定まっているため、陽電子をクリープ試験材に打ち込み、試験材からガンマ線が放出されるまでの時間を計測し、得ら

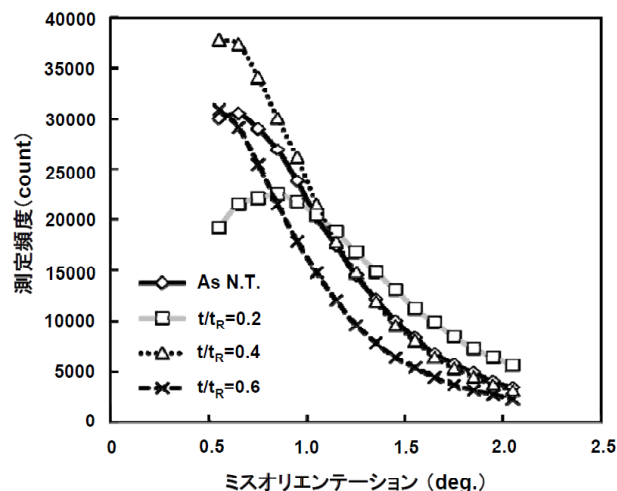


図6 Gr.91鋼のクリープ寿命比とミスオリエンテーション分布の関係

れるスペクトルを専用ソフトで解析することによって、クリープによって生じた材料内部の欠陥の種類と量を知ることができる。本プロジェクトにおいては高温クリープ試験機とエネルギー選別型高速陽電子ビーム発生装置とを一体化し、陽電子線クリープ損傷高温その場測定装置を世界で初めて開発した。この装置は、陽電子ビーム導入部、陽電子消滅γ線検出器、電子衝撃加熱装置、光学式クリープ変位測定器等を備えており、クリープ変形に伴う材料の組織劣化を、高温でその場観察できる。図7はGr.91鋼を650°Cでクリープ試験したときの、クリープ速度と陽電子

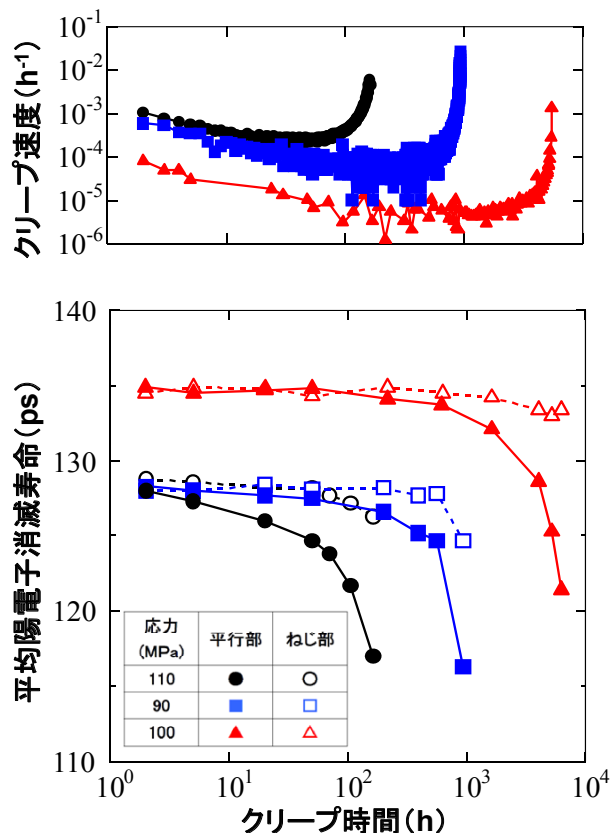


図7 陽電子消滅寿命のクリープにともなう変化

寿命のクリープ時間変化を示すが、陽電子寿命はクリープひずみに対応して変化することがわかる。

### (3) 長時間強度 / 寿命予測技術

設計で必要とされる 10 万時間以上のクリープ破断強度を短時間のデータから正確に予測するために温度時間パラメータ (TTP) 法が一般に用いられており、破断時間の推定精度は Factor of 2 程度である。特に高強度フェライト系鋼の場合は、応力-破断時間線図の高温、長時間において折れ曲がりが生じるために、それを考慮しなければ高精度の強度 / 寿命予測は不可能である。本プロジェクトでは応力-破断時間線図の折れ曲がりを種々の組織パラメータを単独に、または組み合わせながら予測し、クリープ機構に立脚した新解析法 (領域区分法) を提案して、推定破断時間が Factor of 1.2 の高精度予測技術を開発している。また、非破壊的劣化度測定値、たとえば硬さ測定結果による寿命評価法の開発も行っている。

図 8 に Gr.122(11Cr-0.4Mo-2W-V-Nb) 鋼のクリープ破断データと短時間および長時間におけるマルテンサイト組織を示す。応力-破断時間線図には TTP 法の Orr-Sherby-Dorn(OSD) 法と Manson-Haferd(MH) 法による回帰曲線が示されている。これらはある一つのクリープ活性化エネルギーを想定しているが、データポイントの

フィッティングをみると長時間、低応力域では合わなくなっている。これは、短時間、高応力域と長時間、低応力域に異なったクリープの活性化エネルギー (Q) と異なった応力指数が存在するためであり、これを考慮しなければ、長時間における正確な強度および寿命予測は正確に行うことができないことを意味する。図に示した短時間側と長時間側のマルテンサイト組織の違いがクリープ機構 (活性化エネルギー) の違いを決定していると言える。ここではこの問題を解決するためにクリープ破断データの解析をクリープ機構 (活性化エネルギー) の変化に対応してデータを複数に区分する領域区分法 (Multi region analysis) によって行うことを提案している。この問題は、オーステナイト系鋼や Ni 合金にも共通の問題であり、高温の極限状態では、長時間側で特異な領域が出現する可能性がある。

図 9 に Gr.91 のクリープ中断、破断および熱時効材の硬さを Larson-Miller パラメータを変数として示すとともに、クリープひずみと硬さ低下量との関係を示す。これをみると加熱時効材 (550℃から 675℃の温度範囲で 25℃毎の温度で最長 30000h) の場合、硬さの低下量は最大でも 10%未満であり、軟化曲線の勾配は緩やかである。また、クリープ試験片の掴み部の硬さも加熱時効材の軟化曲線上にある。これに対して、クリープ試験片の平行部の軟

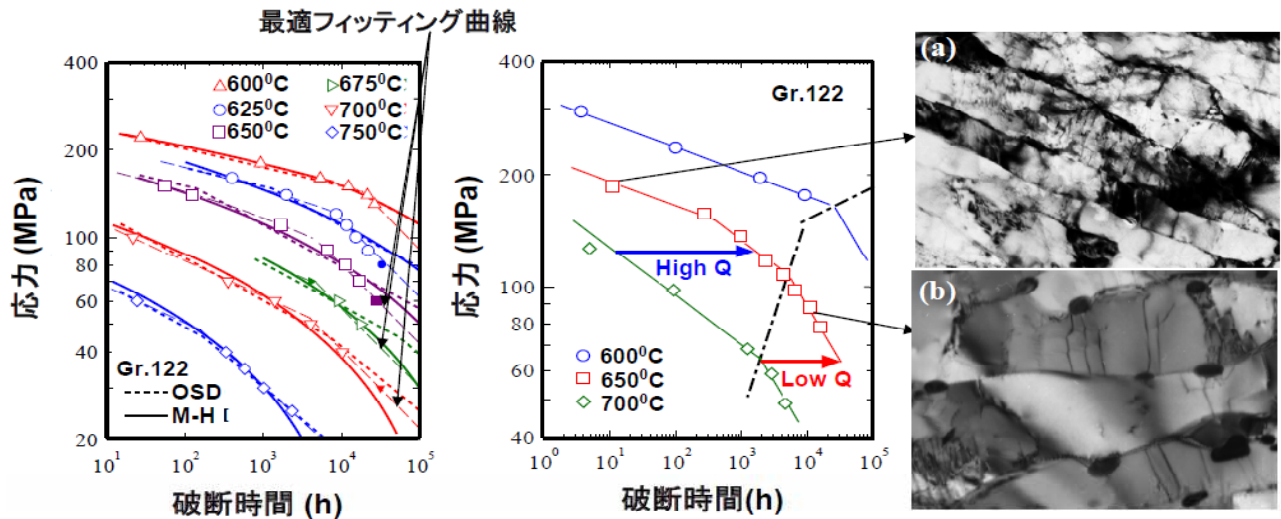


図 8 Gr.122 鋼のクリープ破断データの長時間回帰とマルテンサイト組織

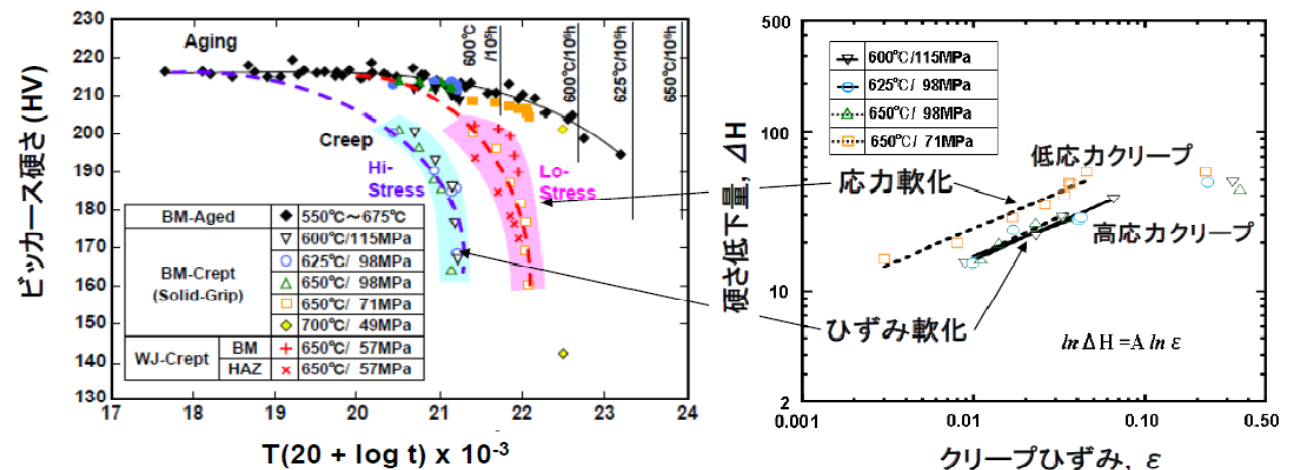


図 9 Gr.91 鋼のクリープにともなう硬さ変化とクリープひずみとの関係

化量は極めて大きく、クリープの過程で著しい軟化が生じる。そして、軟化の過程は Larson-Miller パラメータに対して2つのグループに分けられ、98 MPa 以上の試験材はパラメータ値が低く、71 MPa 以下の試験材はパラメータ値が高くなっており、破断材の硬さは負荷応力が小さいほど低い値を示す。また、このように軟化挙動が低応力と高応力に二分されることは、ひずみに対する硬さ低下量の変化も同様である。これらの知見をもとに硬さによって寿命を予測することが可能であり、寿命予測のための硬さモデルを提案している。

#### (4) 強度予測プラットフォームの構築

損傷あるいはそれに関連するパラメータとして次が挙げられる。すなわち、長時間強度に影響する化学成分と熱処理条件（構成相およびその化学組成や元素分配比などを含む）の他、TTP線図、析出相、クリープひずみ・破断データ、組織（光学、電子顕微鏡、格子欠陥、転位、粒界、結晶方位、粒径、析出物、ボイド等機械的損傷）、硬さ、電気・磁気的性質等である。本プロジェクトで取得しているデータ（微小・超低ひずみクリープ試験、組織自由エネルギー、転位密度、陽電子消滅、局所結晶方位、硬さ、電気抵抗等）はこれらを代表するもので、既存のデータ群（強度/組織/成分）も含めてこれらの相互関係を明らかにしたデータベースをもとに、図10に示すようなクリープ強度予測プラットフォームの構築を図っている。上記のうち、各種構造材料のクリープひずみ（一部）・破断データとして（独）物質・材料研究機構（NIMS）のクリープデータシート（CDS）が化学成分、機械的性質、組織他の情報とともに利用でき、関連文献・資料で硬さやボイドに関するデータを参考にできる。また、文献等でもすでにクリープ損傷と微視組織・転位密度、硬さ等の関係が明らかになっているので、これらを損傷データベースとして登録する。このように

して構築した、データベースと解析ツールからなるプラットフォームは、図1に示した、別途進行中のA-USCプロジェクトを支援することができるとともに、A-USCのみではなく我が国火力発電用材料の信頼性評価に関する基盤技術を提供するものである。

#### 5. おわりに

高温クリープSGのプロジェクトでは、700℃級高効率火力発電に適用可能な目標強度を有する新しい耐熱材料を開発してその指導原理を提示するとともに、損傷データベースと強度予測プラットフォームの構築を行っている。残された期間内に組織・特性変化を確実に予測できるデータとツールの拡充を行って、破断時間予測精度Factor of 1.2の高精度強度予測技術を確認できる見通しであり、A-USC 発電技術開発と高温用鉄鋼基盤技術への顕著な貢献が期待される。

#### 参考文献

- 1) 五十嵐正晃：JRCM NEWS, No.279, (2010)
- 2) 火力原子力発電技術協会：火力原子力発電, Vol.61, No.10, (2010), p.164, 図9に加筆

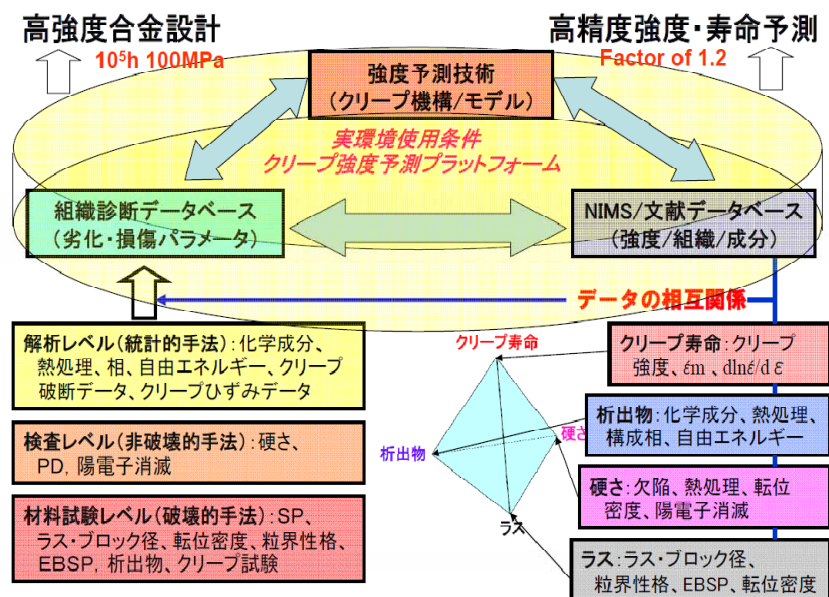


図10 クリープ強度予測プラットフォームの構築

### 活動報告

#### ■鉄鋼技術研究部

・鉄鋼技術の革新的高強度・高機能化基礎研究開発のNEDO第3回技術推進委員会（委員長：野本敏治東京大学名誉教授）

11月30日、12月1日に開催された。同プロジェクトのPLおよび各SL、実

施者からの進捗報告に対し、委員より活発な意見がだされました。

・「水素用材料基礎物性の研究」(H17～H21FY)のNEDO事後評価分科会

12月3日に開催された。JRCMグループからの同研究の成果報告に基づき、活発な議論が交わされました。

#### ■産学官連携グループ

・「微生物培養による窒素安定同位体元素で標識した有用化学物質の製造技術の開発」

第2回推進委員会が12月16日に開催されました。本プロジェクトは、経済産業省「戦略的基盤技術高度化支援事業」としてH22FY～H24FYの間、実施するものです。

The Japan Research and Development Center for Metals

JRCM NEWS / 第291号

内容に関するご意見、ご質問は JRCM 総務企画部までお寄せください。本書の内容を無断で複写・複製・転載することを禁じます。

発行 2011年1月1日

発行人 小紫正樹

発行所 財団法人 金属系材料研究開発センター

〒105-0003 東京都港区西新橋一丁目5番11号 第11 東洋海事ビル6階

T E L (03)3592-1282 (代) / FAX (03)3592-1285

ホームページ URL <http://www.jrcm.or.jp/>

E-mail [jrcm@oak.ocn.ne.jp](mailto:jrcm@oak.ocn.ne.jp)