

(解説)

火力発電ボイラ用高クロムフェライト鋼溶接材料

Welding Consumables of High Cr Ferritic Heat Resisting Steels for Fossil Fuel Power Boilers



山下 賢*
Ken Yamashita



後藤明信*
Akinobu Goto

In order to reduce the emission of environmentally damaging gases, high Cr ferritic heat resisting steels for fossil fuel power boilers have been developed with a view to elevating steam conditions. For realizing practical uses of such high Cr ferritic heat resisting steels, selection of suitable welding consumables is indispensable. This paper outlines welding consumables of high Cr ferritic heat resisting steels for fossil fuel power boilers and recent trend.

まえがき = 近年、地球規模の環境問題として温室効果ガスが取上げられており、その削減に向けた動きが本格化している。削減対象となる温室効果ガスは二酸化炭素(CO₂)、メタンなど6種類あり、日本ではCO₂排出量の割合が極めて多い。そして、特に火力発電分野におけるCO₂排出量の削減が、大きなターゲットとなっている¹⁾。火力発電分野においてCO₂排出量を減らすためには発電効率の向上が有効であるが、そのためには、発電タービンに送り込む蒸気をより高温・高圧にしなければならない。しかし蒸気を高温・高圧にするためには、そのような過酷な条件で長時間使用できる鋼材が必要である。

そこで現在注目されているのが、鉄に9~12%のCrを含有させた高クロムフェライト鋼と呼ばれる鋼種である。例えばMod.9Cr-1Mo鋼は高クロムフェライト鋼の一つであり、数多くの火力発電ボイラにおいて実用化されている。また高クロムフェライト鋼の分野では、より高温・高圧の蒸気条件下で使用できる鋼材を目指した研究が進められている。当社は、従来から高クロムフェライト鋼の溶接材料を実用化しており、さらに上述の環境問題に対応したニーズに応えるべく新しい溶接材料の開発

も進めている。本稿では、火力発電ボイラ用高クロムフェライト鋼溶接材料を取上げ、その特徴と現在の取組み、最近の技術動向を解説する。

1. 高クロムフェライト鋼

高クロムフェライト鋼は、オーステナイト系耐熱鋼とともに古くから研究が進められている鋼種である。高クロムフェライト鋼は、オーステナイト系耐熱鋼と比較して熱膨張係数が小さいという特長を有している。このため、電力需要に応じて稼働と停止を繰り返す火力発電ボイラには、熱膨張係数が小さく温度変化に強い高クロムフェライト鋼が適している。一方、高温・高圧の蒸気条件下で長時間使用される耐熱材料にとって重要な特性はクリープ破断強度である。クリープ破断とは、ある温度環境下で一定応力をかけて放置し続けた場合に、材料の引張強度以下の応力でも変形が進んで破断してしまう現象である。すなわちクリープ破断強度は構造物の寿命を左右する極めて重要な高温特性であり、その向上を目的として様々な鋼材の開発が進められてきた。図1に、火力発電ボイラ用フェライト系耐熱鋼の発展系統図²⁾を示す。

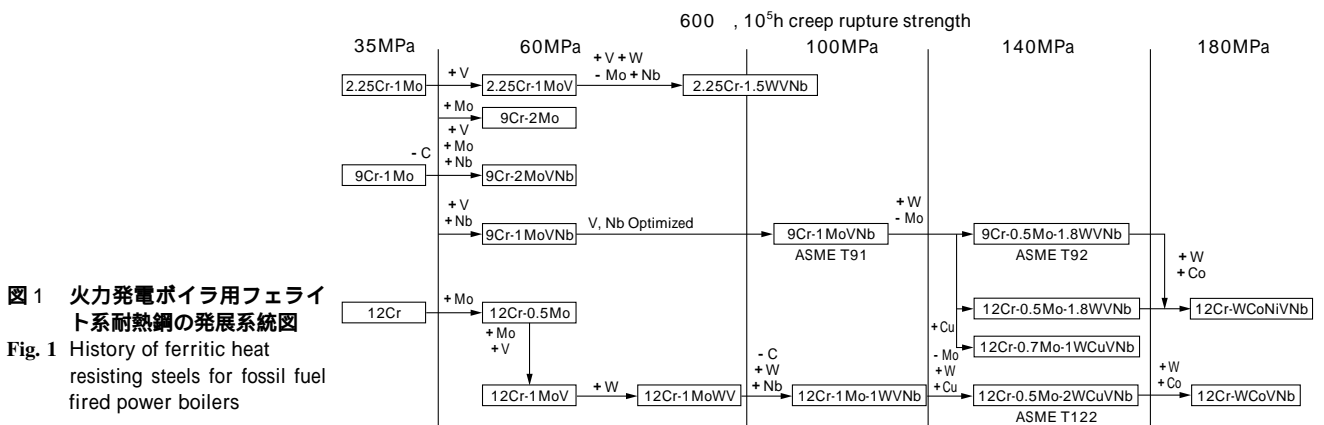


図1 火力発電ボイラ用フェライト系耐熱鋼の発展系統図
Fig. 1 History of ferritic heat resisting steels for fossil fuel fired power boilers

*溶接カンパニー 技術開発部

表1 代表的な高クロムフェライト鋼材の公称化学成分

Table 1 Nominal chemical compositions of typical high Cr ferritic heat resisting steels

Type	ASME	Chemical compositions (mass%)										
		C	Si	Mn	Cr	Mo	W	Cu	V	Nb	B	N
Mod.9Cr-1Mo steel	T91	0.10	0.4	0.45	9.0	1.0	-	-	0.20	0.08	-	0.05
9-12%Cr steel	T92	0.07	0.06	0.45	9.0	0.5	1.8	-	0.20	0.05	0.004	0.06
	T122	0.11	0.1	0.60	12.0	0.4	2.0	1.0	0.20	0.06	0.003	0.06

鋼材の開発は大きく 2.25Cr-1Mo 鋼, 9Cr-1Mo 鋼, 12Cr 鋼の 3 つの流れがあり, それぞれクリーブ破断強度の向上を狙って, Nb, V などの炭化物析出強化元素や Mo, W などの固溶強化元素を添加する成分調整が図られてきた。また最近では単に成分調整だけではなく熱処理や加工プロセスからも取組みが図られており, 新しい鋼材が提案されている。表 1 に, 代表的な高クロムフェライト鋼材の公称化学成分を示す。

2. 溶接材料

高クロムフェライト鋼溶接材料は鋼材同様にクリーブ破断強度が要求されるほか, 所定レベルの衝撃性能も要求される。ところがクリーブ破断強度と衝撃性能は相反する特性であり, これらをいかにして両立するかが溶接材料にとって極めて重要な課題である。また一般に, 高クロムフェライト鋼の溶接金属は鋼材の焼戻し温度よりも低い温度で溶接後熱処理 (PWHT: Post weld heat treatment) を受けるのみで使用される。このため高クロムフェライト鋼溶接材料の成分設計には, 所定のクリーブ破断強度と衝撃性能を得るために, 鋼材と異なる新たな工夫が必要である。

2.1 Mod.9Cr-1Mo 鋼溶接材料

表 2 に, Mod.9Cr-1Mo 鋼溶接材料の化学成分と機械的性能の一例を示す。

良好な機械性能を得るために, 溶接金属の成分系は鋼材と比較して, 以下のような異なる設計をしている。ただし, CM-96B9, TGS-90B9 については, AWS 規格に合致させることを目的としており, ほかとは異なっている。

第一は C である。溶接金属の C は鋼材と比較して低くしている。これは溶接金属の耐割れ性と衝撃性能の確保

が目的である。溶接金属は, 溶接というプロセスの特性上, 急速な凝固冷却過程を経て形成される。このため溶接金属は高強度となる傾向にあり, 鋼材と同等レベルの C 量にすると強度が過大となって, 耐割れ性や衝撃性能の劣化を引起す危険性がある。

第二は Mn, Ni である。溶接金属の Mn, Ni は, 鋼材と比較して高くしている。これは衝撃性能の確保が目的である。すなわちオーステナイト生成元素である Mn や Ni を添加することで, 衝撃性能を劣化させるフェライトの残留を抑制することが狙いである。

第三は Nb である。溶接金属の Nb は, 施工方法によって多少の差があるものの鋼材よりも低くしている。これも衝撃性能の確保が理由である。Nb は強力な炭化物形成元素であり, PWHT によって溶接金属中に極めて微細な MX 系炭化物として析出することで, クリーブ破断強度を向上させる特徴を有している。しかしその反面, 微細な MX 系炭化物は衝撃性能を著しく劣化させる。このため Nb は, クリーブ破断強度と衝撃性能を両立しうる添加量としている。

一方, Nb 同様強力な炭化物形成元素である V は, Nb と比較するとやや粗大な炭化物として析出することから衝撃性能に対してそれほどの悪影響はない。このためクリーブ破断強度を確保するために鋼材同等レベルの含有量としている。

なお高クロムフェライト鋼溶接金属のクリーブ破断強度は, 溶接継手のクリーブ破断強度と同等以上としている。それは, 熱影響部 (HAZ: Heat affected zone) の強度は軟化現象によって鋼材強度よりも低下する³⁾, すなわち溶接継手のクリーブ破断強度は鋼材 HAZ の強度に支配されて低下するためである。

表2 Mod.9Cr-1Mo 鋼溶接材料の化学成分と機械的性能の一例

Table 2 Typical chemical compositions and mechanical properties of welding consumables for Mod.9Cr-1Mo steels

Welding process	Welding consumables	Chemical compositions of weld metal ¹ (mass%)										PWHT	Mechanical properties of weld metal				
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Nb		0.2%YS (MPa)	TS (MPa)	EI. (%)	$\int E_0$ (Avg.J)	C.R.S. ² (MPa)
SMAW	CM-9Cb	0.06	0.31	1.51	0.006	0.003	0.94	9.11	1.06	0.18	0.03	750 × 5hr	600	750	25	81	140
	CM-96B9	0.11	0.23	1.12	0.009	0.002	0.83	9.13	0.99	0.23	0.04	740 × 8hr	637	761	22	48	155
GTAW	TGS-9Cb	0.07	0.16	0.99	0.007	0.006	0.68	8.97	0.90	0.18	0.04	740 × 8hr	700	780	24	240	155
	TGS-90B9	0.12	0.17	1.04	0.007	0.005	0.93	9.14	0.91	0.16	0.03	745 × 8hr	603	770	26	124	145
GMAW	MGS-9Cb	0.08	0.27	1.29	0.007	0.006	0.38	8.86	0.98	0.19	0.03	740 × 8hr	570	700	27	98	135
SAW	PF-200S/US-9Cb	0.06	0.12	1.58	0.008	0.007	0.55	8.31	0.88	0.21	0.03	740 × 8hr	580	710	24	66	140

1 TGS-90B9 is shown wire & value.

2 Creep rupture strength (Test condition : 600 , 1 000hr)

表 3 9-12%Cr 鋼溶接材料の化学成分と機械的性能の一例

Table 3 Typical chemical compositions and mechanical properties of welding consumables for 9-12%Cr steels

Welding process	Welding consumables	Chemical compositions of weld metal ¹ (mass%)														PWHT	Mechanical properties of weld metal					
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Co	Cr	Mo	V	Nb	W	N		0.2%YS (MPa)	TS (MPa)	El. (%)	$\sqrt{E_0}$ (Avg.J)	C.R.T. ² (h)	
SMAW	CR-12S	0.06	0.38	0.72	0.005	0.003	0.01	0.48	1.56	9.49	0.20	0.29	0.03	1.50	0.05	750	×8hr	648	768	26	40	2 650
GTAW	TGS-12CRS	0.07	0.35	0.74	0.004	0.003	0.01	0.51	1.01	9.92	0.35	0.21	0.04	1.45	0.04	740	×8hr	686	790	23	44	3 915
GMAW	MGS-12CRS	0.07	0.31	0.93	0.005	0.004	0.01	0.50	1.50	9.54	0.40	0.29	0.04	1.60	0.04	740	×8hr	619	745	27	47	1 670
SAW	PF-200S/US-12CRS	0.09	0.15	0.99	0.007	0.003	0.37	0.98	0.14	10.74	0.23	0.19	0.03	1.77	0.02	740	×8hr	624	781	22	37	2 635

1 TGS-12CRS is shown wire ϕ value. 2 Creep rupture time (Test condition : 650 , 98MPa)

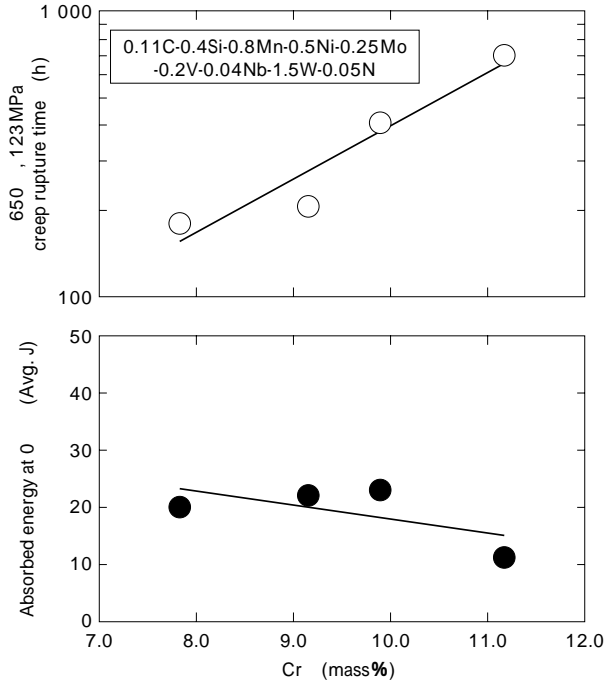


図 2 Cr のクリープ破断時間と衝撃性能に及ぼす影響
Fig. 2 Effects of Cr contents on creep rupture time and absorbed energy (PWHT : 740 for 8h)

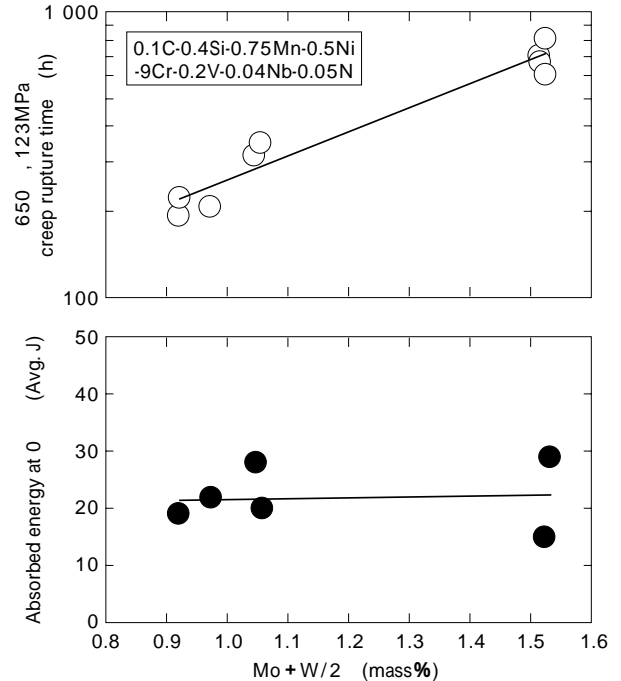


図 4 Mo 当量のクリープ破断時間と衝撃性能に及ぼす影響
Fig. 4 Effects of Mo+W/2 contents on creep rupture time and absorbed energy (PWHT : 740 for 8h)

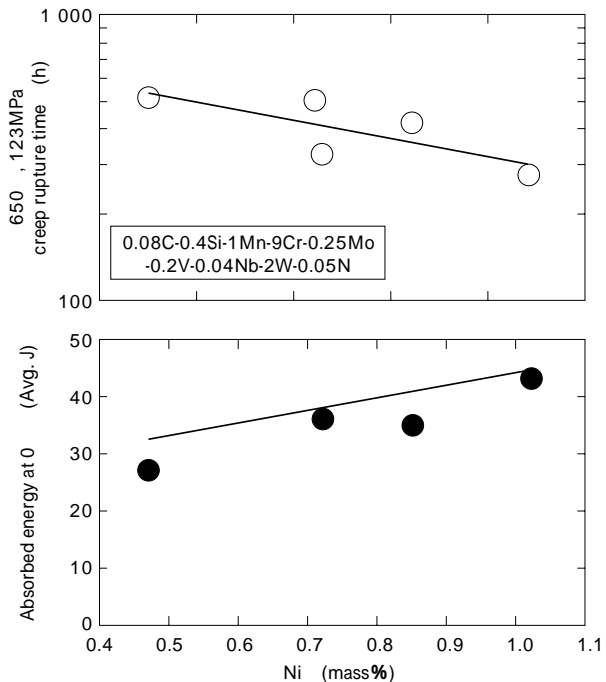


図 3 Ni のクリープ破断時間と衝撃性能に及ぼす影響
Fig. 3 Effects of Ni contents on creep rupture time and absorbed energy (PWHT : 740 for 8h)

2.2 9 ~ 12%Cr 鋼溶接材料

表 3 に、9 ~ 12%Cr 鋼溶接材料の化学成分と機械的性能の一例を示す。9 ~ 12% Cr 鋼は、Mod.9Cr-1Mo 鋼と比較すると Cr 含有量が同等以上、かつ W など新たな合金成分が添加されている。このためクリープ破断強度は Mod.9Cr-1Mo 鋼よりも高い。一方、9 ~ 12% Cr 鋼溶接材料は、クリープ破断強度と衝撃性能を両立させるために、Cr、Ni、Mo、W などをバランス良く含有させた設計としている。

図 2 ~ 4 に、クリープ破断時間と衝撃性能に及ぼす化学成分の影響を示す。Cr は、増加させるとクリープ破断時間は長くなる(長寿命化する)ものの、 α -フェライトが残留しやすくなり衝撃性能が劣化する。Ni は、Cr と逆の挙動を示し、増加させるとクリープ破断時間は短くなり、衝撃性能は改善する。一方、Mo 当量 (Mo+W/2) は、増加させるとクリープ破断時間が長くなる傾向にある。なおこの結果では Mo 当量が衝撃性能に及ぼす影響は不明確であるが、Mo や W がフェライト生成元素であることから、増加させると Cr 同様 α -フェライトが残留しやすくなり、衝撃性能が劣化すると推測される。

以上の知見を踏まえ、現行溶接材料ではオーステナイ

表4 次世代高クロムフェライト鋼 GTA 溶接材料のワイヤ化学成分と溶接金属の機械的性質の一例

Table 4 Typical chemical compositions and mechanical properties of GTA welding consumable for newly high Cr heat resisting steels

Welding process	Chemical compositions of wire (mass%)													PWHT	Mechanical properties of weld metal	
	C	Si	Mn	Cu	Ni	Co	Cr	Mo	V	Nb	W	B	N		$\sqrt{E_0}$ (Avg.J)	C.R.T. (h)
GTAW	0.1	0.2	0.5	0.1	0.4	2.9	11.4	0.2	0.2	0.04	2.3	0.004	0.019	740 × 8hr	36	1 460

Creep rupture time (Test condition : 700 , 70MPa)

ト生成元素であるCoやNを含有させて、 δ -フェライトの残留を抑制し、実用レベルの衝撃性能を確保している。また9~12%Cr鋼溶接材料は、溶接金属の A_{c1} 変態点が760以上となる成分調整も図っている。これは溶接継手のPWHT温度が溶接金属の A_{c1} 変態点を上回った場合、溶接金属のミクロ組織が変化してクリープ破断強度が劣化することを配慮したものである。図5に、以上述べてきた高クロムフェライト鋼溶接材料のクリープ破断強度を示す。

2.3 次世代高クロムフェライト鋼溶接材料

より高温・高圧の蒸気条件を想定した鋼材として、例えばMod.9Cr-1Mo鋼や9~12%Cr鋼をベースにW, VあるいはBなどを含有させたものなど、様々な成分系が研究されている。日本では、物質・材料研究機構において1997年からSTX-21プロジェクトがスタートしており、この中で650 × 350気圧の蒸気条件下で使用可能な高クロムフェライト鋼の研究が行われている⁴⁾。ポイントとなるクリープ破断強度は、合金成分の添加による析出物や金属間化合物の積極利用、あるいは熱処理・加工プロセスの検討により向上させている。

当社は、次世代の高クロムフェライト鋼を想定した溶接材料の研究にも取り組んでいる。表4に、開発されたGTA溶接材料のワイヤ化学成分と機械的性能の一例を示す⁵⁾。開発材の特徴はB, Nを含有させたことであり、これにより、想定される次世代高クロムフェライト鋼の溶接材料として必要なクリープ破断寿命(700, 70MPa, 1000h以上)を得た。種々の調査から、B, Nによるクリープ破断寿命の向上は、これらの元素が微細かつ安定な δ (窒)化物として析出するためではないかと推測している。

一方、衝撃性能は、成分設計において従来から提案されてきた Cr_{eq} ⁶⁾と併せて、フェライトパラメータ(以下、FPと記す)という新しい δ -フェライト抑制指標を導入することで、実用レベルと考える性能の確保に成功した。

(1) 式に Cr_{eq} , (2) 式にFPの計算式を示す。

$$Cr_{eq} = Cr + 6Si + 4Mo + 1.5W + 11V + 5Nb + 12A(sol.) + 8Ti - 40C - 2Mn - 4Ni - 2Co - 30N - Cu \dots \dots (1)$$

$$FP = 22C + 0.6Mn + 0.9Cu + 1.4Ni + 0.8Co + 28.7N - Cr - 1.2Si - 2Mo - 4.4V - 3.2Nb - 1.4W - 7Ti + 11.5 \dots \dots (2)$$

従来から Cr_{eq} が大きくなると δ -フェライトが残留して衝撃性能が劣化することがわかっており、Mod.9Cr-1Mo鋼溶接材料の成分設計では Cr_{eq} を小さくする工夫がなされてきた。その一つが前述したMn, Niの積極添加である。しかし次世代高クロムフェライト鋼溶接金属

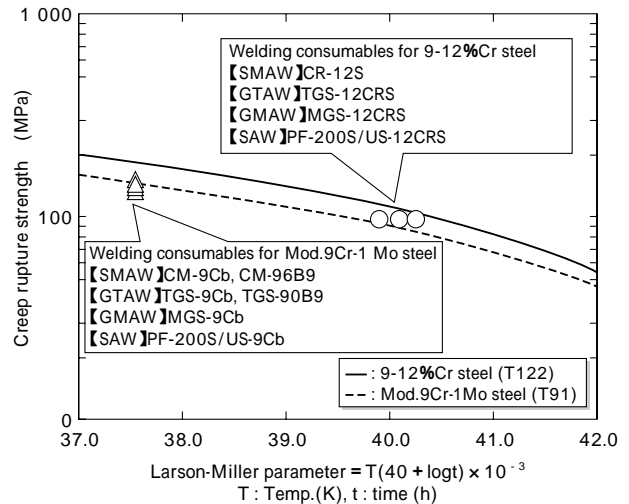


図5 高クロムフェライト鋼溶接材料のクリープ破断強度
Fig. 5 Creep rupture strength of welding consumables for high Cr ferritic steels

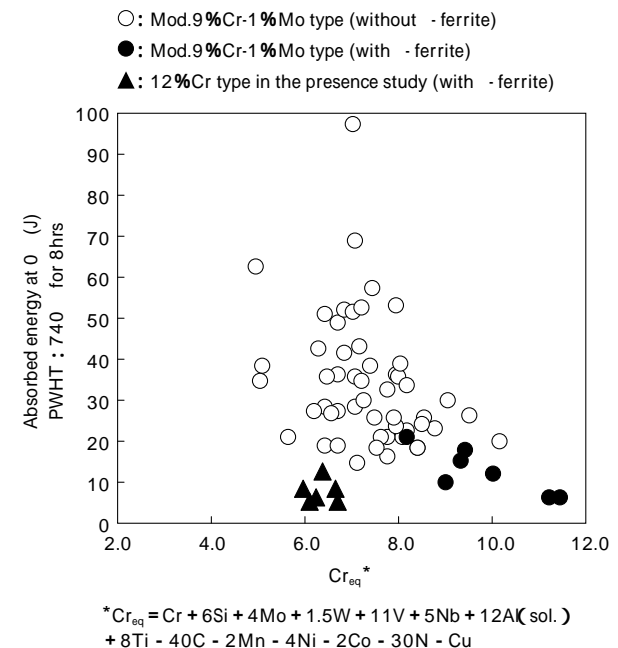


図6 Cr_{eq} と衝撃性能の関係
Fig. 6 Effects of Cr_{eq} on absorbed energy

の場合、 Cr_{eq} を小さくしても δ -フェライトの残留が抑制できず、所定の衝撃性能が得られなかった。図6に、 Cr_{eq} と衝撃性能の関係を示す。Mod.9Cr-1Mo鋼溶接金属の場合、 Cr_{eq} が小さくなると δ -フェライトの残留が抑制されて衝撃性能が向上する傾向にある。しかし12%Cr鋼溶接金属の場合、 Cr_{eq} を小さくしても δ -フェライトの残留が抑制できず、低靱性であることがわかる。

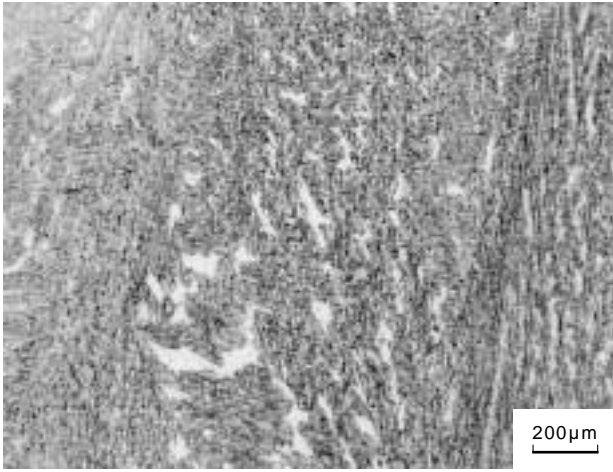


写真1 12%Cr鋼溶接金属のフェライトの残留した12%Cr鋼溶接金属のマイクロ組織
Photo 1 Microstructure of 12%Cr weld metal with retained ferrite

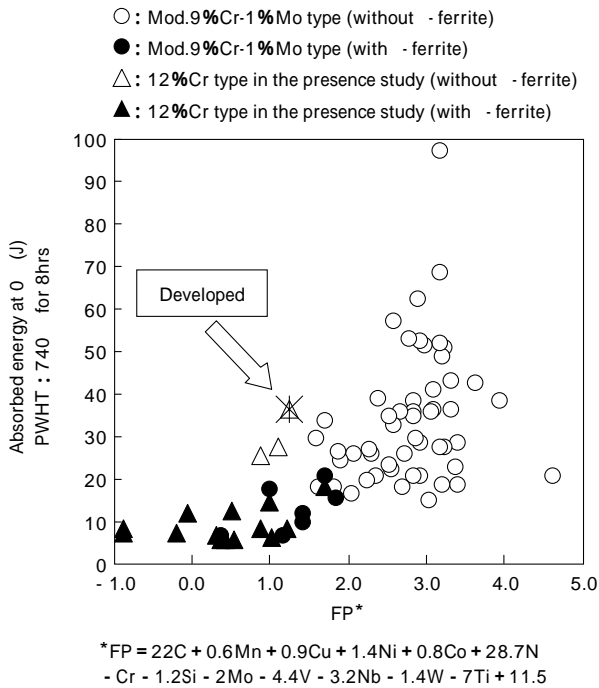


図7 FPと衝撃性能の関係
Fig. 7 Effect of FP on absorbed energy

写真1に、12%Cr鋼溶接金属のフェライトの残留した12%Cr鋼溶接金属のマイクロ組織を示す。マトリックスはマルテンサイト組織で、散見される白色組織がフェライトである。12%Cr鋼溶接金属において Cr_{eq} を小さくしてもフェライトの残留が抑制できなかった原因は、Mod.9Cr-1Mo鋼材の開発時に提案された Cr_{eq} の計算式を新しい成分系に適用したことにあると考えられる。そこで新たに導入したフェライト抑制指標がFPである。FPは、熱力学ソフトThermo-Calc.を用いて算出した状態図上の1000 J/(mol)境界の変化に及ぼす各化学成分の影響を数式化している。さらに、各化学成分の係数は溶接金属の凝固偏析を考慮して補正している。

図7に、FPと衝撃性能の関係を示す。FPが大きくなると、フェライトの残留が抑制されて衝撃性能が向上する傾向にあり、次世代高クロムフェライト鋼GTA溶接金属においても、FPを大きくすることによって所定の衝撃性能を得ることができた。

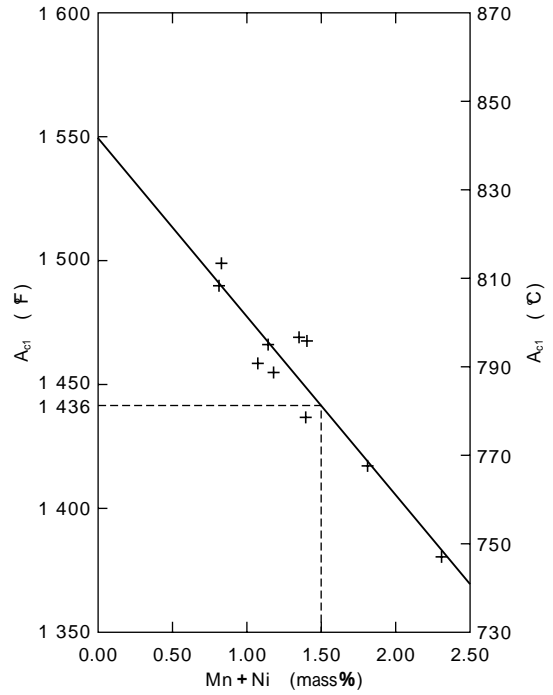


図8 高クロムフェライト鋼溶接金属のMn + Ni量と A_{c1} 変態点の関係
Fig. 8 Effect of Mn + Ni on the A_{c1} for high Cr ferritic steel

3. 最近の技術動向

電気工作物に関する日本国内の法令では、Mod.9Cr-1Mo鋼など高クロムフェライト鋼のPWHT温度は760°C以下に定められている。このため日本国内の施工では、熱処理炉の温度ばらつきも考慮してPWHTの狙い温度を740°C程度とする、すなわち実体温度が760°Cを超えないように配慮するケースが多い。

一方、海外の法規、例えばASMEではPWHT温度は母材の A_{c1} 変態点まで⁷⁾とされており、厳密に760°C以下に制限する規定はない。このため海外の施工では、衝撃性能の確保を目的としてPWHTの狙い温度を760°Cとする、すなわち実体温度が780°Cまで上がりうるPWHTが施される場合がある。このような高温PWHTは、溶接金属のクリーブ破断強度を劣化させる場合があるため注意が必要である。

溶接金属の A_{c1} 変態点を超える温度でPWHTを行うと、溶接金属のマイクロ組織が変化して、クリーブ破断強度が劣化する危険性がある。したがって760°Cを超える温度でPWHTを行う場合には、 A_{c1} 変態点が少なくとも780°C以上となる溶接材料を選択すべきといわれている。

以上の背景から、欧米においては溶接金属の A_{c1} 変態点を780°C以上に確保することを目的として、溶接金属のMn+Ni量を1.5%未満に規制する動きがある。図8に、高クロムフェライト鋼溶接金属のMn + Ni量と A_{c1} 変態点の関係を示す⁸⁾。Mn + Ni量と A_{c1} 変態点の間には負の相関関係があり、Mn + Ni量が1.5%未満の場合に溶接金属の A_{c1} 変態点が780°C以上になることがわかる。しかしながらMnやNiなどのオーステナイト生成元素は、フェライトの残留を抑制して衝撃性能を向上させる

ために極めて有効な元素である。したがって、実施される PWHT 温度や要求される衝撃性能レベルを考慮した、適切な溶接材料の選定が必要である。

むすび=本稿では、火力発電ボイラ用高クロムフェライト鋼溶接材料を取上げ、その特徴と現在の取組み、最近の技術動向を解説した。CO₂ 排出量の削減を達成すべく、より高温・高圧で使用できる鋼材の開発は今後さらに活発になると考えられる。そして鋼材の実用化を支える基幹技術として、溶接材料が極めて大きなウェイトを占めるであろうことは間違いないと思われる。高クロムフェライト鋼溶接材料の今後の課題は、クリープ破断強度と衝撃性能という、相反する特性をいかにして高いレベルで両立させるかである。「環境」を考慮した、「環境」に貢献できる溶接材料を目指して、さらに開発を進めていく所存である。

参 考 文 献

1) 全国地球温暖化防止活動推進センター：京都議定書発効に向

けて - 地球温暖化問題とその対応,(2002)。

- 2) 増山 不二光：溶接学会誌，第 70 巻，第 8 号 (2001) p.20.
- 3) 社団法人日本高圧力技術協会 応力焼鈍(SR)委員会：溶接後熱処理基準とその解説 (1994) p.239.
- 4) 阿部 富士雄：650 級フェライト系耐熱鋼への挑戦，フロンティア構造材料研究センター プログレスレポート (1997) p.17 .
- 5) K. Yamashita et al. : Effects of B and N on Creep Rupture Strength of Weld Metals by GTAW for 9-12% Cr Ferritic Heat Resisting Steels, 7 WS Doc. Vol.2(2001) p.737.
- 6) P. Patriarca et al. : NUCLEAR TECHNOLOGY, Vol.28(1976) p.516.
- 7) ASME B31. 1, POSTWELD HEAT TREATMENT, 132.1(2001) p.87 .
- 8) W. F. Newell, Jr., PE et al. : Procurement of P91 Consumables, EPRI Conference on 9 Cr Materials Fabrication and Joining Technologies, Session 2, 5-1(2001) .