

(解説)

低合金耐熱鋼用溶接材料の高強度化の動向

Trends in Welding Consumables for High Strength Low-Alloy Heat-Resistant Steels



山下 賢*
Ken Yamashita



丸山敏治*
Toshiharu Maruyama

High-strength low-alloy (HSLA) heat-resistant steels have been developed and practically utilized to meet the strong demand for high temperature or pressure operation in oil refinery reactors and fossil fuel boilers. New welding consumables, with the equivalent properties of the HSLA steel parts to be welded together, are absolutely necessary. Kobe Steel has developed welding consumables that match the properties of HSLA steels. These new welding consumables and related trends are described in this paper.

まえばき = 低合金耐熱鋼は、高温環境における機械的性質や耐食性、耐酸化性が優れていることから、石油精製リアクタや火力発電ボイラ分野で使用されている。近年、これらの分野では、使用条件の高温・高圧化の動きがあり、ニーズに応える鋼材の開発と実用化が進められてきた。鋼材に要求される材料特性は、両分野とも高強度化、特にクリープ破断強度の向上である。一方、高強度化は溶接材料にも求められており、当社は、各種高強度低合金耐熱鋼用の溶接材料の開発と実用化を進めてきた。その代表的なものが、リアクタ分野における 2.25% Cr-1% Mo-V 鋼用溶接材料、ボイラ分野における 9 ~ 12% Cr フェライト系耐熱鋼用溶接材料である。本稿では、リアクタとボイラ両分野における高強度低合金耐熱鋼と、その溶接材料について紹介する。

1. 石油精製リアクタにおける高強度低合金耐熱鋼と溶接材料

1.1 2.25%Cr-1%Mo-V 鋼

石油精製リアクタは高温・高圧水素環境下で使用されることから、鋼材には、耐水素浸食性とクリープ破断強度が要求される。水素浸食とは、高温・高圧水素環境で鋼中に侵入した水素が、鋼中の炭化物と反応して脱炭と

結晶粒界割れを生じる現象である。水素浸食が生じると機械的性質が著しく劣化する。このため、適用する鋼材は使用条件に応じてその耐水素浸食性が考慮され、0.5% Mo 鋼、1.25% Cr-0.5% Mo 鋼、2.25% Cr-1% Mo 鋼、3% Cr-1% Mo 鋼などが適宜選択されてきた。

しかし、使用条件の高温・高圧化に対応するには、これらの従来鋼には大きな課題があった。それは、必要とされる耐水素浸食性を考慮すれば、3 ~ 5% 強の Cr を含有する鋼材を選択すればいいが¹⁾、これら鋼材のクリープ破断強度は、従来鋼、例えば 2.25% Cr-1% Mo 鋼より低く、容器の耐圧性を確保するために板厚を極厚化せざるを得ないという点であった。すなわち、使用条件の高温・高圧化に対応するには、材料コストあるいは製造コストが大幅に増加するため、実用化の阻害要因になっていた。このような課題を解決するために開発された鋼材が、2.25% Cr-1% Mo-V 鋼である²⁾。

2.25% Cr-1% Mo-V 鋼は、従来の 2.25% Cr-1% Mo 鋼に V を主体とした微量元素を添加して、高温強度や耐水素浸食性を改善した鋼材である。この鋼材は、現在 ASTM A832 Gr.22V などに規定されており、既にいくつかの高性能リアクタで実用化されている。表 1 に、ASTM A832 Gr.22V 鋼材規格を示す。

表 1 ASTM A832 Gr.22V 鋼材規格

Table 1 ASTM A832 Gr.22V: Standard specification for pressure vessel plate, alloy steel, Cr-Mo-V

Chemical compositions 【heat analysis value】 (mass%)														Mechanical properties ¹				
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Cb(Nb)	Ti	B	Cu	Ni	Ca	YS (MPa)	TS (MPa)	El. ² (%)	RA (%)	\sqrt{E} -18 (J)
0.11		0.30			2.00	0.90	0.25								585	18	45	Avg. 55
-0.15	0.10	-0.60	0.015	0.010	-2.50	-1.10	-0.35	0.07	0.030	0.0020	0.20	0.25	0.015	415	-760			Each 48

¹ Heat treatment condition : Normalizing temp. 900 , Tempering temp. 675 ² GL = 50mm

【Additional supplementary requirements】

J-Factor = (Si + Mn) × (P + Sn) × 10⁴ 150 (Si, Mn, P, Sn in mass%)

X bar = (10P + 5Sb + 4Sn + As) / 100 15 (P, Sb, Sn, As in ppm)

vTr55 + 2.5 vTr55 10

* 溶接カンパニー 技術開発部

表2 2.25%Cr-1%Mo-V 鋼用溶接材料の溶着金属の化学成分

Table 2 Typical chemical compositions of welding consumables for 2.25%Cr-1%Mo-V steels

Welding process	Welding consumables	Chemical compositions of weld metal (mass%)													X bar**	J-Factor***
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Nb	Sn	Sb	As			
SMAW	CMA-106H	0.08	0.32	1.16	0.004	0.001	2.41	1.02	0.28	0.018	<0.002	<0.002	<0.002	<6	<89	
	CMA-106HD*	0.08	0.24	1.12	0.005	0.002	2.48	1.05	0.27	0.012	<0.002	<0.002	<0.002	<7	<96	
GTAW	TGS-2CMH	0.11	0.14	0.42	0.006	0.007	2.38	1.06	0.25	0.025	<0.002	<0.002	<0.002	<8	<45	
SAW	PF-500/US-521H	0.08	0.14	1.09	0.004	0.004	2.50	1.03	0.33	0.014	<0.002	<0.002	<0.002	<6	<74	
	PF-500D/US-521HD*	0.07	0.16	1.23	0.006	0.001	2.44	1.03	0.34	0.011	<0.002	<0.002	<0.002	<9	<112	

*For DC use

**X bar = (10P + 5Sb + 4Sn + As)/100

***J-Factor = (Si + Mn)(P + Sn) × 10⁴

1.2 2.25%Cr-1%Mo-V 鋼用溶接材料

2.25%Cr-1%Mo-V 鋼用溶接材料³⁾にも、鋼材同様に高温・高圧水素環境下での耐水素侵食性が要求される。したがって、溶接材料も鋼材の知見を応用してVを添加している。図1に、3%Cr-1%Moおよび2.25%Cr-1%Mo-V 鋼溶着金属の、V量と水素侵食による衝撃特性変化の関係を示す。2.25%Cr-1%Mo-V 鋼溶着金属の水素侵食による衝撃特性の低下は、V量を0.25%以上とすることで、3%Cr-1%Mo 鋼溶着金属と同等レベルまで改善する。

一方、クリープ破断強度、衝撃特性、耐遅れ割れ性を両立するため、溶接材料の成分設計では、鋼材とは異なる点がある。それはC、Mn、Nb量である。溶接材料のC量は、鋼材と比較して若干低めに設計している。これは硬さが過度となることを防ぎ、耐遅れ割れ性を確保することが狙いである。溶接材料のNb量も鋼材と比較して低めとしている。これは、硬さを抑えて耐遅れ割れ性を確保するためと、衝撃特性の向上が狙いである。なおNbはクリープ破断強度を確保する上で必要な成分でもある。このためNbの添加量は、クリープ破断強度を確保するうえでの最低限の添加に留めている。

一方、Mn量は、衝撃特性を向上させる目的から鋼材よりも高めの設計としている。また溶接材料は、良好な焼戻し脆化特性を確保するため、P、Sn、As、Sbなどの不純物元素も極めて低く抑制している。表2、表3、図2、図3に溶接材料の化学成分、機械的性質、焼戻し脆化特性を示す。

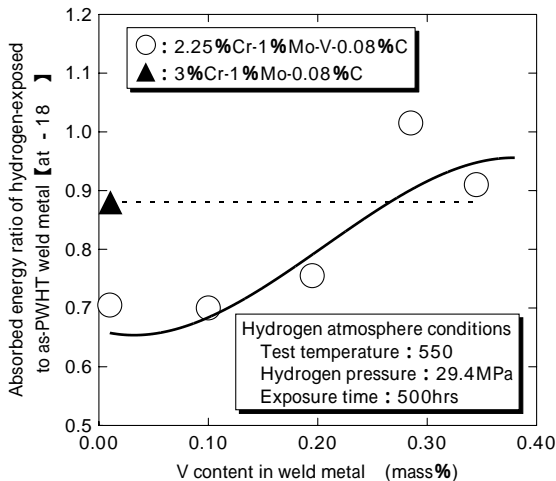


図1 V量と水素侵食による衝撃特性の変化

Fig. 1 Relationship between V content and hydrogen attack damage in absorbed energy [PWHT : 690 for 24hrs]

表3 2.25%Cr-1%Mo-V 鋼用溶接材料の溶着金属の機械的性質

Table 3 Mechanical properties of welding consumables for 2.25%Cr-1%Mo-V steels

Welding process	Welding consumables	Mechanical properties of weld metals ¹					
		0.2%YS (MPa)	TS (MPa)	El. (%)	RA (%)	vE ₁₈ ² (Avg.J)	CRT ³ (h)
SMAW	CMA-106H	517	634	24	73	147	1 403
	CMA-106HD	520	636	24	72	140	1 650
GTAW	TGS-2CMH	568	677	25	69	300	1 229
SAW	PF-500/US-521H	533	639	26	71	142	1 493
	PF-500D/US-521HD	518	634	27	72	130	2 111

¹ PWHT : 705 for 26hrs

² PWHT : 705 for 7hrs

³ Creep rupture time (Test condition: 538 for 207MPa)

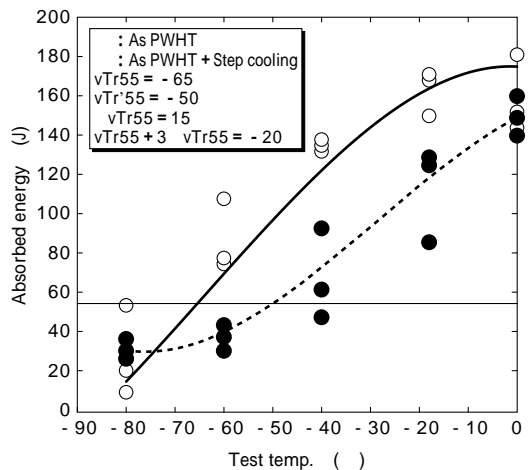


図2 CMA-106H (4.0mm) 溶着金属の焼戻し脆化特性

Fig. 2 Typical temper embrittlement of CMA-106H (4.0mm) weld metal in flat position welding [PWHT : 715 for 7hrs]

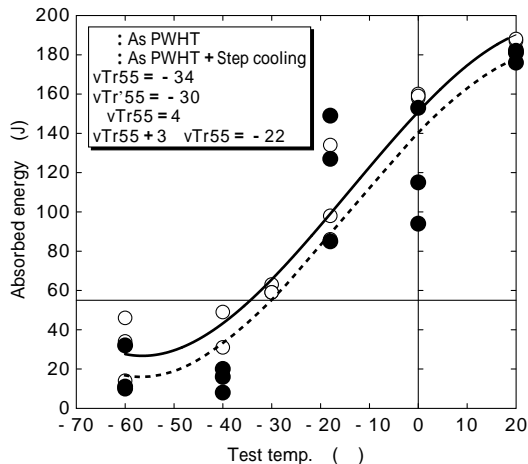


図3 PF-500/US-521H (4.0mm) 溶着金属の焼戻し脆化特性

Fig. 3 Typical temper embrittlement of PF-500/US-521H (4.0mm) weld metal [PWHT : 705 for 7hrs]

これらの溶接材料は、2.25% Cr-1% Mo-V 鋼を用いた高性能リアクタの溶接に適用されている。ちなみに、2.25% Cr-1% Mo-V 鋼用溶接材料の規格は、ASME Sec. Div.2 Appendix26 に規定されている。

2. 火力発電ボイラにおける高強度低合金耐熱鋼と溶接材料

2.1 9 ~ 12%Cr フェライト系耐熱鋼

火力発電ボイラ分野における高強度化ニーズの背景には、2つの目的がある。第1の目的は、発電効率の向上によるCO₂排出量の削減である。発電効率の向上には蒸気条件の高温・高圧化が必要であり、具体的には600 × 315 気圧の蒸気条件（現状最高水準）を650 × 350 気圧にすることが検討されている⁴⁾。このような高温高圧環境で操業するボイラ用鋼材には、より高い高温強度、特にクリーブ破断（高温環境下で長時間かけて変形破断する現象）強度が要求される。

第2の目的は、配管類のコンパクト化である⁵⁾。例えば蒸気温度が同じ場合、よりクリーブ破断強度の高い鋼材を使うことで配管類の肉厚を薄くすることが可能となり、鋼材使用量の低減によるコストダウンや、伝熱効率の向上、機器自体のコンパクト化が可能になる。

また、火力発電ボイラは電力需要に応じて稼働と停止を繰り返す操業上の特徴がある。このため、オーステナイト系耐熱鋼よりも熱膨張係数が小さく熱サイクルに強いフェライト系耐熱鋼が適している。

以上の背景から、現在の主力鋼である T91 フェライト系耐熱鋼（Mod.9Cr-1Mo 鋼）や 12%Cr マルテンサイト系ステンレス鋼をベースとして、より高い強度（クリーブ破断強度）を有する、9 ~ 12%Cr フェライト系耐熱鋼の開発が進められている。表4に、代表的な9 ~ 12%Cr フェライト系耐熱鋼の公称化学成分を示す。

2.2 9 ~ 12%Cr フェライト系耐熱鋼用溶接材料

9 ~ 12%Cr フェライト系耐熱鋼用溶接材料は、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

表4 代表的な9 ~ 12%Cr フェライト系耐熱鋼の公称化学成分
Table 4 Nominal chemical compositions of typical 9-12%Cr ferritic heat resisting steels

ASME	Chemical compositions (mass%)										
	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	Cu	V	Nb	B	N
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

表5 T92, T122 フェライト系耐熱鋼用溶接材料の化学成分

Table 5 Typical chemical compositions of welding consumables for T92 & T122 ferritic heat resisting steels

Welding process	Welding consumables	Chemical compositions of weld metal ¹ (mass%)													
		C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Co	Cr	Mo	V	Nb	W	N
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
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
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
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

¹ Wire & values are shown in case of TGS-12CRS.

衝撃特性も要求される。しかし、クリーブ破断強度と衝撃特性は相反する特性であり、これらを一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。表5, 表6に、T92, T122 フェライト系耐熱鋼を対象とした溶接材料の化学成分と機械的性質の一例を示す。

クリーブ破断強度は、V, Nb, W などの元素を添加して確保している。衝撃特性は、新たに導き出した - フェライト抑制指標 FP⁶⁾ を適用して - フェライトの残留を抑制し、実用上問題のない衝撃特性を確保している。

- フェライトの残留が衝撃特性に悪影響を及ぼすことは従来から知られている。このため溶接材料では、- フェライトの残留を抑制するために、成分設計上、Cr_{eq}⁷⁾ を小さくする工夫がなされてきた。(1)式に Cr_{eq} の計算式を示す。

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

しかし、Cr_{eq} は T91 鋼材の開発時に提案されたもので、12%Cr 鋼溶着金属に応用した場合、Cr_{eq} を小さくしても - フェライトの残留が抑制できず衝撃特性の確保が困難であった。図4に Cr_{eq} と衝撃特性の関係を示す。T91 鋼溶着金属の場合、Cr_{eq} が小さくなると - フェライトの残留が抑制されて衝撃特性が向上する傾向にある。ところが、12%Cr 鋼溶着金属の場合、Cr_{eq} を小さくしても必ずしも - フェライトの残留は抑制できず低靱性である。そこで9 ~ 12%Cr フェライト系耐熱鋼用溶接材料の開発では、Cr_{eq} を補完する - フェライト抑制指標として FP を導出した。(2)式に FP の計算式を示す。

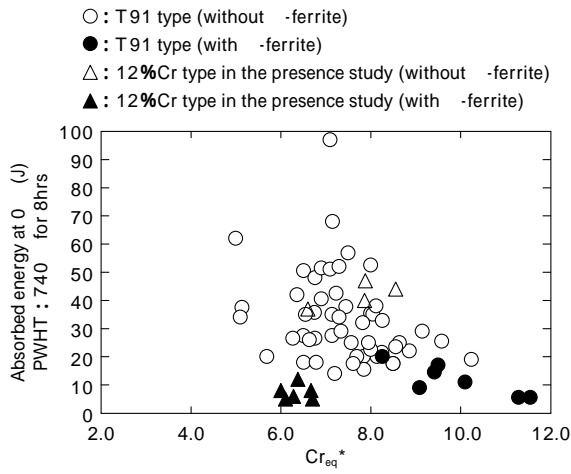
$$FP = 22C + 0.6Mn + 0.9Cu + 1.4Ni + 0.8Co + 28.7N - Cr - 1.2Si - 2Mo - 4.4V - 3.2Nb - 1.4W - 7Ti + 11.5 \dots (2)$$

図5に示すように、FP が大きくなると、衝撃特性は向上する関係が得られた。

表6 T92, T122 フェライト系耐熱鋼用溶接材料の機械的性質
Table 6 Typical mechanical properties of welding consumables for T92 & T122 ferritic heat resisting steels

Welding process	Welding consumables	PWHT	Mechanical properties of weld metal				
			0.2%YS (MPa)	TS (MPa)	El. (%)	$\sqrt{E_0}$ (Avg.J)	CRT ¹ (h)
SMAW	CR-12S	740 × 8h	648	768	26	40	2 650
GTAW	TGS-12CRS	740 × 8h	686	790	23	44	3 915
GMAW	MGS-12CRS	740 × 8h	619	745	27	47	1 670
SAW	PF-200S/US-12CRS	745 × 8h	624	781	22	37	2 635

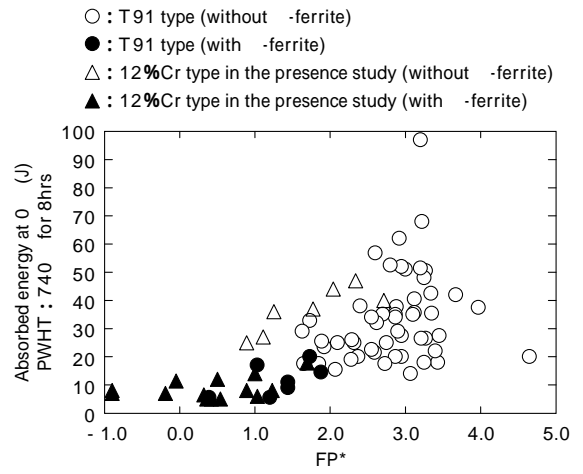
¹ Creep rupture time (Test condition : 650 for 98MPa)



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

図4 Cr_{eq}と衝撃性能の関係

Fig. 4 Effect of Cr_{eq} on absorbed energy



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

図5 FPと衝撃性能の関係

Fig. 5 Effect of FP on absorbed energy

むすび=本稿では、石油精製リアクタ分野や火力発電ボイラ分野における高強度低合金耐熱鋼と、その実用化を支えている溶接材料について紹介した。低合金耐熱鋼の高強度化、特にクリーブ破断強度の向上に対する要望は今後もさらに高まり、新しい鋼材が提案されるものと考えられる。そして新しい鋼材の実用化を支える基幹技術として、溶接材料にも一層の性能向上が求められると考えている。低合金耐熱鋼用溶接材料の課題は、クリーブ破断強度、衝撃特性といった、相反する諸特性の両立である。今後もこの課題に果敢に取り組む、社会に貢献できる溶接材料を提案していきたいと考えている。

参考文献

- 1) API Recommended Practice 941, Fifth Edition, January 1997, Supplement 1, April (1998).
- 2) I. Detemple et al. : WM-19, SOJOM2000 (2000).
- 3) A. Gotoh : WM-23, SOJOM2000 (2000).
- 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) 五十嵐 正晃:まてりあ, Vol.42 (2003) p.266.
- 6) Ken Yamashita et al. : 7WS Doc. Vol.2 (2001) p.737.
- 7) P. Patriarca et al. : Nuclear Technology, Vol.28 (1976) p.516.