

(技術資料)

9Cr-1Mo-1/4V-Nb 鋼製高温リアクタ用溶接材料

Welding Consumables for High-temperature Reactor Pressure Vessels Made of 9Cr-1Mo-1/4V-Nb Steels



村西良昌*1
Yoshimasa MURANISHI



井海和也*1
Kazuya IKAI



池田哲直*2
Tetsunao IKEDA



宮村剛夫*3 (博士(工学))
Dr. Takeo MIYAMURA



中西智明*4
Tomoaki NAKANISHI



山田雅人*4
Masato YAMADA

When used in oil refining processes, reactors made of 9Cr-1Mo-1/4V-Nb steel can operate at temperatures higher than those of conventional reactors. We have developed welding consumables used for producing such reactors. The welding consumable for tandem submerged arc-welding (T-SAW) of reactor-body shell rings has a decreased carbon (C) content to reduce hot-cracking sensitivity, an issue associated with the welding of 9Cr-1Mo-1/4V-Nb steel, and has excellent mechanical properties even after an extended period of post-weld heat treatment (PWHT). As a mock-up test, this welding consumable was applied to a narrow-groove T-SAW of a forged shell ring with a thickness of 225 mm, and favorable results were obtained. In the case of the overlay welding of stainless steel on the reactor inner surface, PWHT at a high temperature may cause the generation of σ phase, which must be suppressed. To deal with this issue, a strip electrode with low Mn content has been developed to produce 347 type overlaid weld metal. This paper explains the compositional design concept of the newly developed welding consumables and reports on the performance of the weld metal.

まえがき = 近年、超重質油の有効活用を目的として、従来よりも高温で処理する新しい石油精製プロセスの実用化が検討されている。ASME Sec. VIII-2に規定された各鋼材の温度と許容応力の関係を図1に示す¹⁾。既存の石油精製用リアクタ用鋼材としては2.25Cr-1Mo鋼や2.25Cr-1Mo-1/4V鋼が主流であるが、ASMEにおける最高設計温度は482℃である。運転温度の高温化を実現するためには、より高温強度に優れた材料の適用が必要となる。9Cr-1Mo-1/4V-Nb鋼はその優れたクリープ強度から、火力発電用ボイラ鋼管として既に広く実用化されており、500℃程度の運転を想定した高温リアクタに適した鋼種として検討されている。本稿では、9Cr-1Mo-1/4V-Nb鋼製高温リアクタ用として開発したサブマージ

アーク溶接および内面耐食肉盛溶接材料について紹介する。

1. シェル用サブマージアーク溶接材料の開発

リアクタ本体を構成するシェルは板厚が200 mmを超えるものもあり、周継手溶接には能率の観点から2電極による狭開先タンデムサブマージアーク溶接が適用される。

1.1 高温割れの防止

ボイラ鋼管の溶接に用いられる9Cr-1Mo-1/4V-Nb鋼用のサブマージアーク溶接材料を狭開先のタンデム溶接にそのまま用いた場合、図2に示すように高温割れが発生する。この高温割れは、溶融した溶接金属が凝固する過程で開口した凝固割れであり、一般的に固液共存域である凝固脆性温度領域 (Brittle Temperature Range, 以

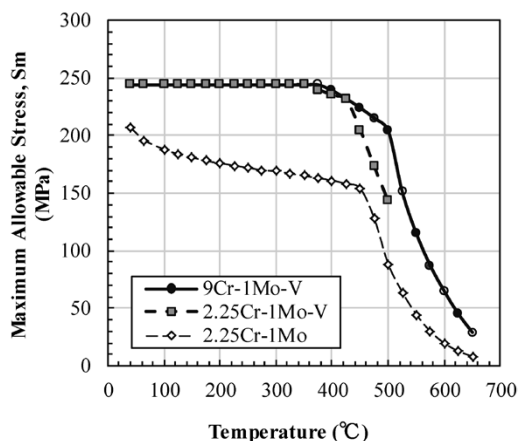


図1 各種Cr-Mo鋼の許容応力
Fig. 1 Maximum Allowable Stress of Cr-Mo steels

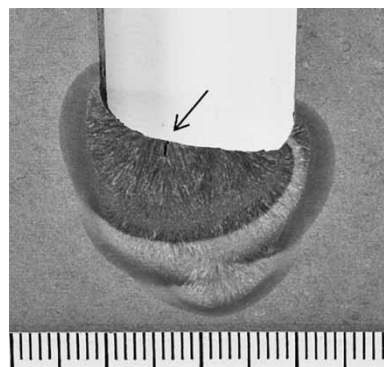


図2 狭開先SAW溶接における高温割れの一例
Fig. 2 Typical Hot Cracking in narrow gap SAW welding

*1 溶接事業部門 技術センター 溶接開発部 *2 溶接事業部門 技術センター 溶接開発部 (現 KOBELCO WELDING ASIA PACIFIC PTE. LTD.)
*3 技術開発本部 材料研究所 *4 機械事業部門 機械本部 技術部

下BTRという)が広いほど発生しやすい傾向にある²⁾。

熱力学計算ソフト Thermo-calc を用いたシャイル凝固シミュレーションは凝固界面の元素分配を考慮した計算モデルであり、最終凝固部の元素濃化を見積もることが可能である。このモデルを用いて溶接金属の凝固過程における組成変化を考慮した、最終凝固部における凝固温度を計算することでBTRを算出した。

さらに、種々の成分を有する9Cr系溶接金属を作製し、トランスバレストレイン試験により高温割れ感受性を実験的に評価した。計算によるBTRとトランスバレストレイン試験(ひずみ量2.0%)における最大割れ長さの関係を図3に示す。BTRの増大とともに最大割れ長さは増加傾向にあり、BTRの低減が高温割れ感受性の低減に有効であることが分かった。そこで、溶接ワイヤに含まれるC(炭素)を低く設計することにより、BTRを低減することとした。

1.2 PWHT条件と機械性能の関係

リアクタの製造工程では、溶接部の機械性能改善や脱酸素などを目的に溶接後熱処理(PWHT)が行われる。リアクタ製造のように複数のブロックから大型機器に組み立てる工程では、溶接継手によっては複数回のPWHTが繰り返される。

PWHT条件と引張性能および衝撃性能の関係をそれぞれ図4および図5に示す。PWHT条件をラーソン・ミラーパラメータ(Larson-Miller parameter)として整理すると、ラーソン・ミラーパラメータが高くなるほど0.2%耐力および引張強さは低下する傾向にある。いっぽう、20℃でのシャルピー吸収エネルギーは、ラーソン・ミラーパラメータが高くなるほど増加する傾向にある。つまり、引張性能を確保するにはPWHTを3~4回実施した条件(Max. PWHT)では不利であり、逆に衝撃性能はPWHTを1回のみ実施した条件(Min. PWHT)が厳しい条件といえる。

1.3 Mn+Ni量と引張性能およびA_{Cl}変態点の関係

PWHTを伴う溶接施工においては、鋼材ごとに適切な温度を設定する必要がある。溶接のまま(以下AWという)で硬化したマルテンサイト組織のじん性および

延性を回復させるために、9Cr-1Mo-1/4V-Nb溶接金属では、一般的に750℃前後のPWHT温度が選択される。ここで、PWHT温度が溶接金属のA_{Cl}変態点を超えると、溶接金属はオーステナイト相に逆変態するため、冷却後にフレッシュマルテンサイト組織が生成する。これにより、機械性能、とくにじん性が劣化する。これらの不具合を避ける目的で、溶接材料にはA_{Cl}変態点を下げる効果があるMn量とNi量の合計(以下、Mn+Ni量という)の上限が規制される^{3) 4)}。

そこで、最適なMn+Ni量を見極めるため、溶接金属のMn+Ni量を変化させた際のA_{Cl}変態点を測定した。溶接金属のMn+Ni量とA_{Cl}変態点の関係を図6に示す。なお、A_{Cl}変態点の測定には、AWの溶接金属から採取した円柱状の試験片を高真空雰囲気下で誘導加熱し、非接触式の光学式変位測定器を用いて試験片の熱膨張変化を検出する方法を用いた⁵⁾。A_{Cl}変態点はMn+Ni量が増加するに従って低下する傾向にある。リアクタ製造におけるPWHT温度を745±15℃と想定すると、PWHT温度より十分に高いA_{Cl}変態点を得るためにはMn+Ni量を2.0%以下に制限する必要がある。

760℃×32hのPWHTにおける溶接金属のMn+Ni量と室温での引張性能との関係を図7に示す。溶接金属のMn+Ni量が低くなると、0.2%耐力および引張強さは低

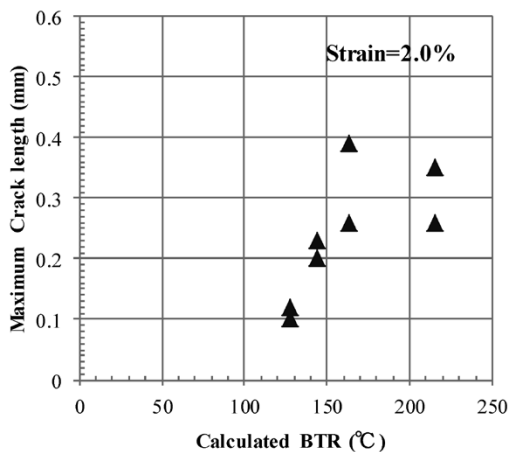


図3 凝固脆性温度領域(BTR)とひずみ量=2.0%での最大割れ長さとの関係

Fig. 3 Relationship between calculated brittle temperature range (BTR) and maximum crack length at strain=2.0%

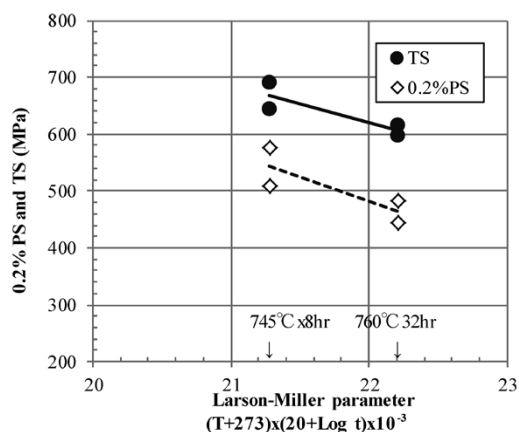


図4 ラーソン・ミラーパラメータと0.2%耐力、引張強さとの関係
Fig. 4 Relationship between Larson-Miller parameter and 0.2% proof stress, tensile stress

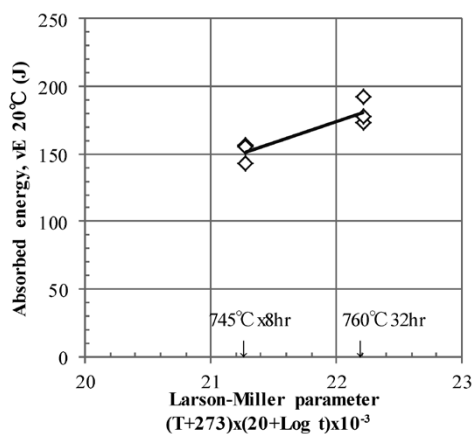


図5 ラーソン・ミラーパラメータとシャルピー吸収エネルギーとの関係

Fig. 5 Relationship between Larson-Miller parameter and absorbed energy at Charpy V-notch Impact test

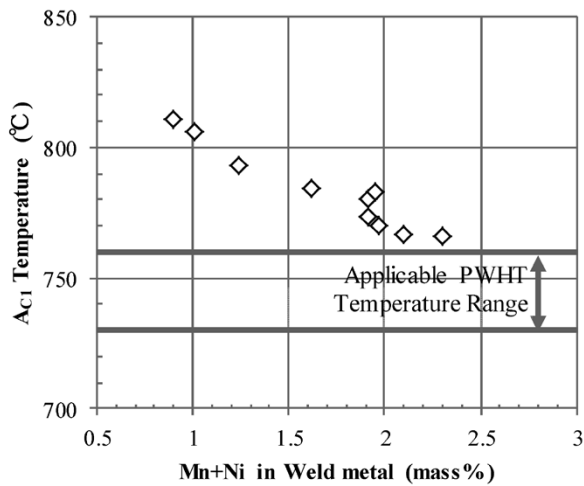


図6 溶接金属のMn+Ni量とA_{C1}変態点との関係

Fig. 6 Relationship between Mn+Ni in weld metal and A_{C1} Temperature

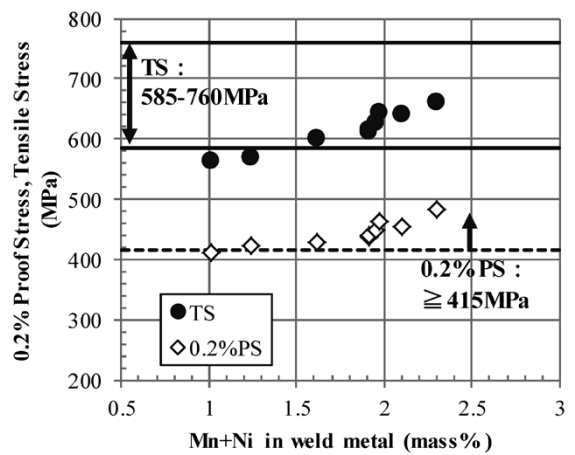


図7 溶接金属のMn+Ni量と0.2%耐力、引張強さとの関係 (PWHT: 760°C × 32hr)

Fig. 7 Relationship between Mn+Ni in weld metal and 0.2% proof stress, tensile stress after PWHT at 760°C for 32 hours

表1 開発材による溶着金属の化学成分と機械性能の一例

Table 1 Typical chemical composition and mechanical properties of deposited metal with developed welding consumables

												(mass %)			
C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	V	Nb	N	Mn+Ni				
0.05	0.13	0.85	0.006	0.004	0.77	8.26	0.93	0.23	0.05	0.04	1.62				
		0.2% PS		TS		EL						vE0°C (J)		vE20°C (J)	
		(MPa)		(MPa)		(%)						Each.		Avg.	
PWHT=								PWHT=							
760°C x 32hr		423		600		33		745°C x 8hr				124, 103, 53		93	
												147, 166, 159		157	

下する傾向にある。ASME⁶⁾に規定される9Cr-1Mo-1/4V-Nb鋼の0.2%耐力および引張強さ(0.2%耐力 \geq 415MPa, 引張強さ:585~760MPa)を満足させるためには、溶接金属のMn+Ni量を1.25%以上添加する必要がある。

1.4 開発材の設計と諸性能

上記知見をもとに、高温割れ感受性を低減しながら、優れた機械性能を両立するシェル周継手溶接用サブマージーク溶接材料を開発した。開発材による溶着金属の化学成分と機械性能例を表1に示す。衝撃値は、ASME Sec. VIII, Div. 2記載の要求値である55J以上を十分に満足する値が得られている。溶接金属のA_{C1}測定温度は784°Cであり、PWHT温度に対して余裕がある。

光学顕微鏡による溶接金属(溶接まま)のミクロ組織を図8に示す。全面マルテンサイトであり、機械性能の劣化原因となる δ フェライト組織は確認されない。760°C × 32 h PWHT後の溶接金属再熱部の走査型電子顕微鏡による観察結果を図9に示す。760°C × 32 h PWHT後の溶接金属の抽出残渣(ざんさ)分析では、VとNbの炭窒化物が確認されている。よって、図9で認められる粒内析出物は、高温強度特性に有効なVやNbを主体とする炭窒化物と推定される。

板厚225 mmの9Cr-1Mo-1/4V-Nb鍛造鋼製シェルリング(図10^{7)~9)}と開発した溶接材料を用いてモックアップ試験を行った。狭開先タンデムサブマージーク溶接の様子と継手の断面マクロ写真を図11に示す。狭開先施工において良好な溶接作業性を実現しており、高温割れなどの欠陥がない健全な溶接継手が得られている。

機械性能についても良好な結果であることを確認した。

2. 内面耐食肉盛用溶接材料の開発

耐食性を確保するため、リアクタ内面にはオーステナイト系ステンレス鋼の带状電極を用いて肉盛溶接が行われる。オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属は、600~900°C程度の温度域に保持されると σ 相が析出して脆化することが知られており、その生成速度は750~800°C程度が最も速い¹⁰⁾。9Cr-1Mo-1/4V-Nb鋼製リアクタでは、PWHT温度が740~775°Cであり、 σ 脆化しやすい温度域と重なる。705°Cから825°Cの各温度で32h保持した347系肉盛溶接金属の抽出残渣をX線回折により解析した結果を図12に示す。AWや2.25Cr-1Mo-V鋼のPWHT条件である705°Cと比較して、750~800°Cで保持された溶接金属では σ 相の含有率が高くなっている。

そこで、 σ 脆化の抑制を主眼に化学成分を最適化した带状電極を開発した。開発した带状電極を用いた347系1層肉盛溶接金属の化学成分を表2に示す。オーステナイト系ステンレス鋼の σ 相析出を促進する元素としては、Mo, V, Ti, Nb, Cr, Si, Mn等が挙げられる¹¹⁾。本開発材では、一般的な347溶接金属と比較しMn, Cr, Ni, Nb量を低減しつつ、粒界腐食の原因となるクロム炭化物の生成源であるCを0.04%以下に抑えている。さらに、 δ フェライト量を5 FN(フェライトナンバー^{注1)})程度

脚注1) フェライトナンバーはWRC組織図においてオーステナイト系ステンレス鋼溶接金属に含まれる δ フェライト量を表す単位であり、高温割れを防止できるフェライト量の目安は3 FN程度以上である。



図8 光学顕微鏡による溶接金属（溶接まま）のマイクロ組織
Fig. 8 Optical microstructure of weld metal as welded condition

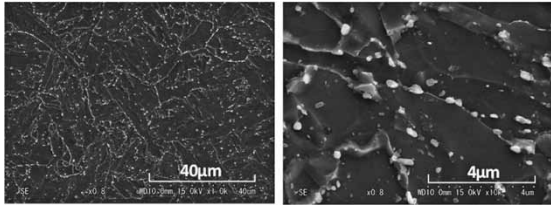


図9 760°C, 32時間のPWHT後の走査型電子顕微鏡による溶接金属のマイクロ組織
Fig. 9 Scanning electron microscope images of weld metal after PWHT at 760°C for 32 hours



図10 9Cr-1Mo-1/4V-Nb鍛造鋼製シェルリング
Fig.10 Forged shell ring made of 9Cr-1Mo-1/4V-Nb steel

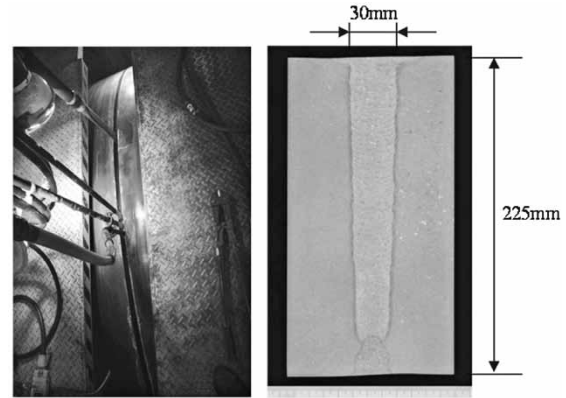


図11 シェル周継手のタンデムサブマージアーク溶接および断面マクロ写真
Fig.11 Cross sectional macro view of circumferential welded shell ring in Tandem-SAW

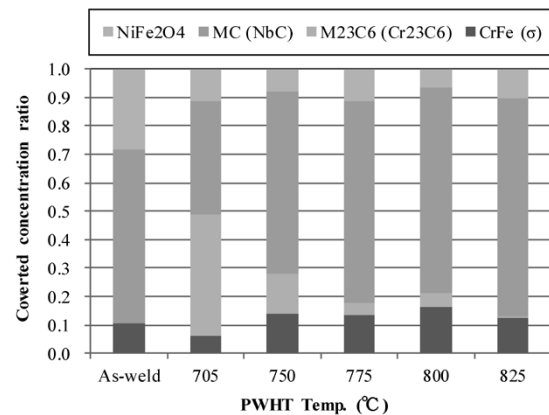


図12 X線回折による347溶接金属抽出残渣の解析結果
Fig.12 XRD analysis of extracted residues of 347 weld metal

表2 肉盛溶接金属の化学成分
Table 2 Chemical composition of overlay weld metal

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Nb	FN*
Conventional 347	0.03	0.49	1.53	0.017	0.010	10.5	19.3	0.13	0.46	7
Developed 347	0.03	0.40	0.61	0.004	0.012	9.4	18.2	0.19	0.31	5

* Ferrite Number by WRC1992 diagram

表3 側曲げ試験における曲げ歪量と試験結果
Table 3 Bending strains and results in side bend tests

	Bending strain					
	11%	17%	20%	23%	28%	37%
Conventional 347	A	A	B	B	C	C
Developed 347	A	A	A	A	A	A

A: No crack in all two specimens, B: Crack in one of two specimens C: Cracks in all two specimens

度確保している。

σ脆化による溶接金属の延性を評価するため、種々の曲げひずみ量での側曲げ試験を行い、曲げ面における開口の有無を調査した結果を表3に示す。一般的に実施される曲げ試験では、曲げひずみが22%相当の条件で行われるが、開発材では曲げひずみが28%に相当する条件においても開口はなく、高い延性を有している。

溶接金属中に分散する介在物組成をEPMA自動粒子解析により比較した結果を図13に示す。開発材では介在物中のSi濃度が高くなっている。Siは溶接時の湯流れ

を確保する目的で、主に酸化物としてフラックスに添加されるが、溶接金属では介在物以外にδフェライト相に濃化する。σ相はδフェライトから生成するが、開発材ではσ相生成を促進するSiが介在物に多く取り込まれた結果、相対的にδフェライト相中のSi濃度が低下してσ相生成が抑制されたものと考えられる。

347系溶接金属のEPR (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) 試験¹²⁾による再活性率の測定結果を図14に示す。9Cr-1Mo-1/4V-Nb鋼製リアクタが受ける熱履歴を模した条件 (PWHT: 750°C, 操業: 500°C) では、

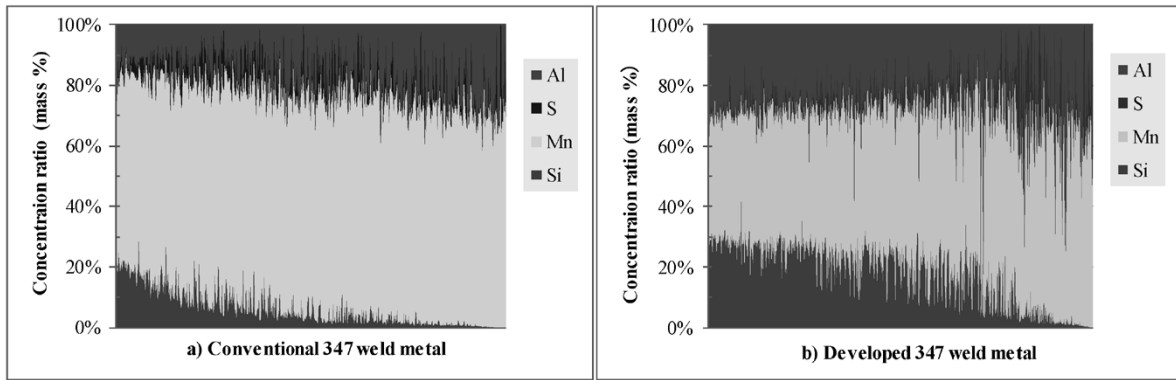


図13 347溶接金属中の介在物組成 (a: 一般材, b: 開発材)
 Fig.13 Concentraion ratio of nonmetallic inclusions (a: Conventional, b: Developed)

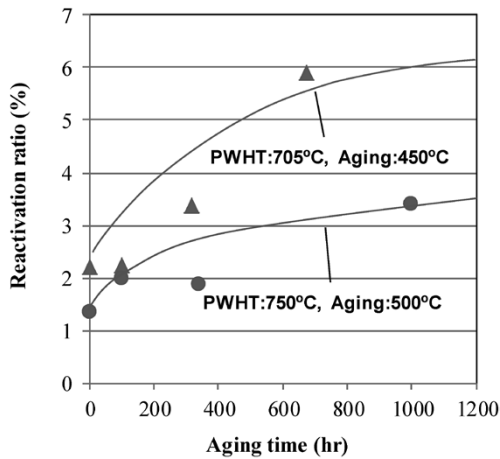


図14 EPR試験における再活性化率測定結果
 Fig.14 Reactivation ratio by EPR test

2.25Cr-1Mo-V 鋼リアクタの条件 (PWHT:705°C, 操業: 450°C) よりも再活性化率が低く、クロム炭化物析出による粒界腐食 (鋭敏化) の進行が遅いことを示している。これは、図12において $M_{23}C_6$ ($Cr_{23}C_6$) の生成量が750°Cの方が705°Cよりも少ない結果にも裏付けられる。

以上より、9Cr-1Mo-1/4V-Nb 鋼リアクタ特有のPWHT, 操業温度に適した肉盛溶接用帯状電極を開発し、良好な機械性能と耐食性が確認された。

むすび= 超重質油の精製プロセス用に実用化検討が進む 9Cr-1Mo-1/4V-Nb 鋼製高温リアクタ用として、従来の 2.25Cr-1Mo 鋼や 2.25Cr-1Mo-V 鋼とは異なる溶接後熱処理条件や運転温度を考慮して成分設計を行い、専用の溶接材料を開発した。当社の強みである鍛造材を使った圧力容器の製造技術がより一層進歩し、ますます拡大するエネルギー需要への対応に寄与できるものと期待する。

参考文献

- 1) ASME Boiler and Pressure Vessel Code. Sec.Ⅷ, Div.2, 2015 Edition.
- 2) 篠崎 賢二. 溶接学会誌. 2002, Vol.71, No.6, p.43-47.
- 3) 谷口元一ほか. R&D神戸製鋼技報. 2013, Vol.63, No.1, p.84-88.
- 4) AWS A5.23/A5.23M : 2011 Edition.
- 5) ASTM A1033-10. Standard Practice for Quantitative Measurement and Reporting of Hypoeutectoid Carbon and Low-Alloy Steel Phase Transformations.
- 6) ASME Boiler and Pressure Vessel Code. Sect II, 2007 Edition.
- 7) 篠崎智也ほか. R&D神戸製鋼技報. 2014. Vol.64, No.1, p.58-81.
- 8) Tomoaki Nakanishi et al. Proceedings of ASME 2014 Pressure Vessels & Piping conference, Paper No.PVP2014-28364.
- 9) Takeo Miyamura, et al. Proceedings of ASME 2014 Pressure Vessels & Piping conference, Paper No.PVP2014-28578.
- 10) 山本正弥ほか. R&D神戸製鋼技報. Vol.25, No.4, p.35-41.
- 11) F. C. HULL. WELDING RESEARCH SUPPLEMENT, 1973, p.104-113.
- 12) JIS G0580 (2003).ステンレス鋼の電気化学的再活性化率の測定方法.