

(論文)

火力発電ボイラ向け P91 鋼用溶接材料の開発

Development of Welding Consumables Applied to P91 Steel for Thermal Power Plants



高内英亮*1
Hideaki TAKAUCHI



坂野泰隆*1
Yasutaka BANNO



池田哲直*2
Tetsunao IKEDA



名古秀徳*3
Hidenori NAKO



難波茂信*3
Shigenobu NANBA

A study was conducted on the effect of Mn, Ni and Co on the weld metal microstructure, A_{c1} transformation temperature and creep rupture time of P91 deposited steel. The addition of Mn, Ni and/or Co has turned out to be effective in suppressing residual δ ferrite. It has been confirmed that the addition of Mn and/or Ni lowers the A_{c1} transformation temperature, while the addition of Co has almost no effect on it. No correlation has been found between the addition of Mn/Co and creep rupture time; however, decreasing the addition of Ni has turned out to extend the time elapsing before creep rupture. Transmission electron microscopic observations before and after the creep rupture tests suggest that decreasing the Ni content improves the stability of fine carbide particles at high temperature, the particles remaining fine during the creep rupture test, suppressing the coarsening of martensite laths.

ま え が き = P91 鋼はその優れた高温強度、耐酸化性および線膨張係数によって、多くの火力発電ボイラに適用されている。米国機械学会（American Society of Mechanical Engineers、以下 ASME という）および米国溶接協会（American Welding Society : AWS）において、P91 鋼用溶接材料関連の規格はここ数十年で大きく変化してきた。変化の中核は溶接金属化学成分の Mn+Ni とそれに密接に関係する溶接後熱処理（Post Weld Heat Treatment、以下 PWHT という）温度である。P91 鋼溶接継手は、PWHT により多数の微細炭窒化物粒子の析出を伴う焼戻シマルテンサイト組織を形成する。このため、クリーブ破断強度をはじめとする機械性能を担保するには、適切な条件での PWHT が不可欠である。しかし、PWHT 温度が溶着金属の A_{c1} 点を越える場合、PWHT 後にフレッシュマルテンサイトが形成され、機械性能が不安定になることが知られている¹⁾。そのため、いずれの規格でも、Mn+Ni および PWHT 温度の上限規制を企図する改訂が行われている。ASME Sec. I : 2015 における

PWHT 温度の上限は、 $1.0\text{mass}\% \leq \text{Mn} + \text{Ni} < 1.2\text{mass}\%$ で 775°C 、 $\text{Mn} + \text{Ni} < 1.0\text{mass}\%$ では 800°C と規定されている。いっぽうで、P91 鋼溶着金属における Mn、Ni の影響に関する研究報告は数少ないのが現状である¹⁾。そこで本報においては、Mn、Ni および Co が P91 鋼溶着金属性能へ及ぼす影響を調査した結果を報告する²⁾。

1. 実験方法

1.1 供試材

溶接方法は被覆アーク溶接を用い、心線径 4.0 mm の被覆アーク溶接棒で評価を行った。被覆剤から合金成分の添加量を変化させ、表 1 に示す P91 鋼溶着金属を作製した。溶接条件は、電源極性 DCEP、電流 150 A、電圧 24 V、平均溶接速度 10 cm/min とした。平均入熱は 22 kJ/cm と計算される。予熱・パス間温度は 200~250 °C で管理した。開先形状および積層方法は図 1 に示すとおりとした。 A_{c1} 点の測定には溶接のままの試験片を用い、その他の機械的性質の評価には PWHT を実施した

表 1 溶着金属の化学成分 (mass%)
Table 1 Chemical compositions of deposited metals (mass%)

Code	C	Si	Mn	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Co	Nb	N	Mn+Ni
(A)	0.10	0.3	0.9	0.03	0.5	9.0	1.0	0.24	<0.02	0.04	0.03	1.4
(B)	0.10	0.3	0.9	0.03	0.3	9.0	1.1	0.24	<0.02	0.04	0.03	1.2
(C)	0.10	0.3	0.5	0.03	0.3	9.0	1.1	0.26	<0.02	0.04	0.02	0.8
(D)	0.09	0.3	0.7	0.02	0.4	8.5	1.0	0.26	<0.02	0.03	0.03	1.1
(E)	0.09	0.3	0.7	0.02	0.4	8.5	1.0	0.26	0.4	0.03	0.03	1.1
(F)	0.09	0.2	0.7	0.02	0.4	8.4	1.0	0.26	0.8	0.03	0.03	1.1

*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

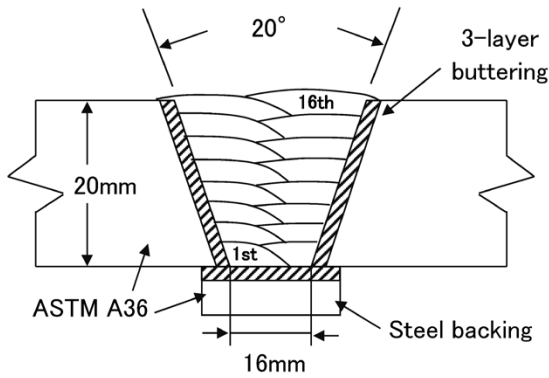


図1 開先形状と積層要領
Fig. 1 Groove configuration and pass sequences

溶着金属を用いた。PWHTの保持温度は760℃、保持時間は4hとした。

1.2 A_{c1} 点測定

A_{c1} 点は昇温過程において $\alpha \rightarrow \gamma$ 逆変態が始まる温度として定義される。測定には直径8mm、長さ12mmの円柱状試験片を用い、溶着金属断面中央位置から採取した。富士電波工機製THERMECMASTER Zにより、約 10^{-3} Paの真空雰囲気下で試験片を高周波誘導加熱し、昇温に伴う試験片の直径変化を非接触式の光学式変位測定器を用いて検出した。試験片の昇温速度は600℃に到達するまでは5℃/sとし、逆変態が発生すると予測される650~1,050℃の範囲では5℃/minとした。なお、本測定法は、事前の予備検討によりその妥当性を確認しているものである¹⁾。

1.3 クリープ破断試験

クリープ破断試験には、ゲージ平行部直径6mm、標点間距離30mmの丸棒試験片を用いた。試験片は、溶着金属中央から溶接方向に対して平行に採取した。試験温度650℃、初期負荷応力100MPaにおけるクリープ破断時間を評価した。

1.4 組織観察

PWHT後の溶着金属原質部および再熱部の光学顕微鏡観察を実施した。一部の試料に対しては、クリープ破断試験前後のラス組織や炭化物形態の変化を調査するために、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope, 以下TEMという)観察を行った。観察に際しては、球状の第二相粒子を酸化物と判定し、評価から除外した。

2. 結果および考察

2.1 δ フェライトの残留および A_{c1} 点

2.1.1 光学顕微鏡観察

PWHT後の溶着金属原質部の光学顕微鏡像を図2に示す。(A)はマルテンサイト単相組織であったが、(A)を基準としてMn+Niを低減した(B)および(C)では、 δ フェライトの残留が認められた。とくに、Mn+Niが1.0mass%未満である(C)では、著しい δ フェライトの残留が認められた。いっぽうで、(B)を基準としてCrを低減した(D)では、残留する δ フェライトが減少した。なお、本検討において、溶接時に別の溶接パスか

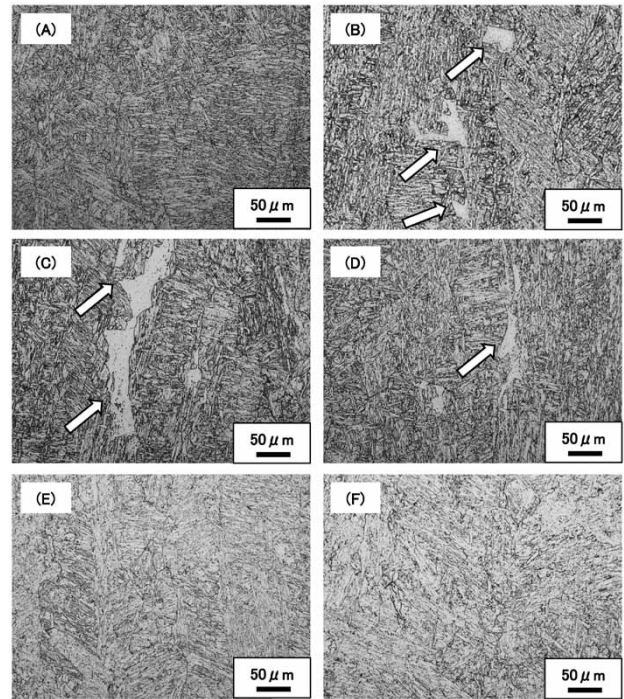


図2 PWHT後における後溶着金属原質部の光学顕微鏡像
Fig. 2 Optical micrographs of as welded zones after PWHT

らの熱影響を受けていない最終パス原質部においてのみ δ フェライトが観察された。

P91鋼および12%Cr鋼における過去の報告によれば、 δ フェライトは長時間におけるクリープ破断特性を劣化させるとされている^{3), 4)}。さらに、米国電力研究所(Electric Power Research Institute: EPRI)からは、Gr.91鋼中の δ フェライトは材料のクリープ破断強度を低下させる可能性があるため、全てのGr.91鋼製品は δ フェライトのないマルテンサイト単相組織でなければならないとの提言がなされている⁵⁾。

そこで、本検討においてはP91鋼溶着金属中の δ フェライトに及ぼすCoの影響についても調査した。Coは一般的にP91鋼の母材およびその溶接材料に用いられることはないが、高Crフェライト鋼において δ フェライトの残留を抑制するために添加されることがある⁶⁾。本検討において、(D)を基準としてCoを添加した(E)および(F)には δ フェライトの残留が認められなくなった。このことから、P91鋼溶着金属において、Coは δ フェライト残留抑制に有効であることが確認された。

2.1.2 A_{c1} 点

図3に溶着金属のMn, Ni, Coと A_{c1} 点との関係を示す。従来から知られているとおり、溶着金属についてもMn+Niを増加するにつれて A_{c1} 点が低下することが示された。いっぽう、0.8mass%までの範囲でCoを増加させても、 A_{c1} 点はほとんど変化しないことが確認された。これらの結果から推定される A_{c1} 点は、Mn+Ni=1.2mass%で790~800℃程度、Mn+Ni=1.0mass%で810~820℃程度であることから、前述のASME Sec. Iの規定は妥当な値に設定されているといえる。

2.1.3 平衡計算からの考察

Mn, NiおよびCoが δ フェライトの残留および A_{c1} 点に及ぼす影響を、熱力学平衡計算ソフトThermo-Calc

(Ver.S / Data base : TCFE_7) により考察した。Mn, NiおよびCo を1.5mass%まで添加した際に δ 相が安定に存在する下限温度, および A_{e1} 点 (γ 相が安定に存在する下限温度) の計算値の変化を図4 (1), (2)

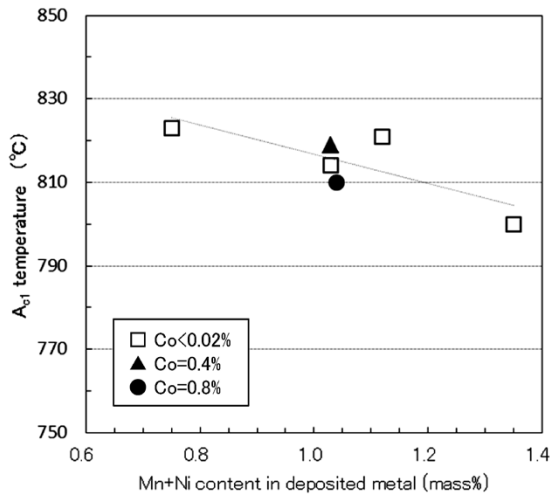


図3 溶着金属のMn+Ni, Co量と A_{e1} 点の関係
Fig. 3 Relationship among Mn + Ni, Co contents and A_{e1} temperatures of deposited metal

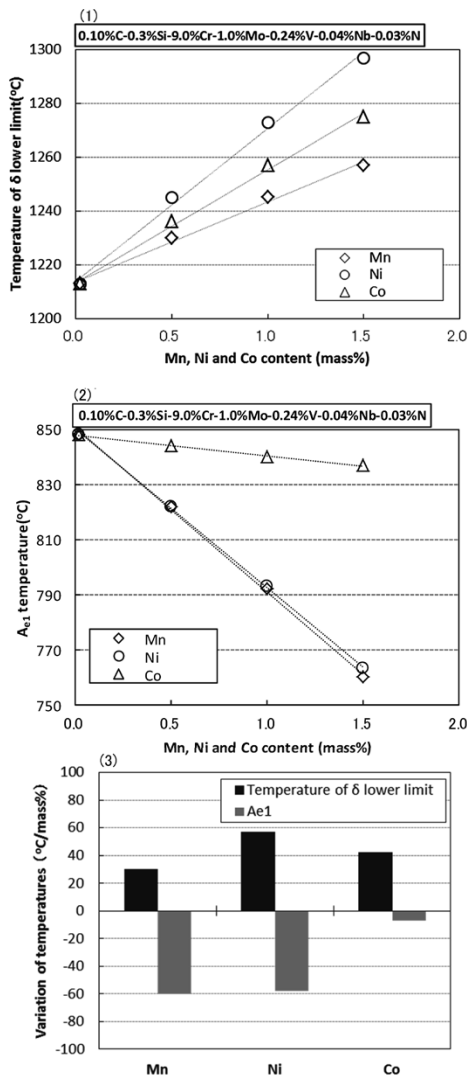


図4 δ 相が安定に存在する下限温度および A_{e1} 点に及ぼすMn, Ni, Coの影響
Fig. 4 Effect of Mn, Ni and Co on temperatures of δ lower limit and A_{e1}

に示す。Mn, NiおよびCoはいずれも, 添加量が増すにつれて δ 相が安定に存在する下限温度を上昇させ, A_{e1} 点を低下させる作用があることがわかる。 δ 相が安定に存在する下限温度を上昇させる作用は, δ フェライト残留抑制に効果があると考えられる。図4 (3)に示すとおり, δ 相が安定に存在する下限温度を上昇させる作用はMn, Ni, Coいずれも大きな差は認められない。いっぽう, MnおよびNiと比較して A_{e1} 点を低下させる作用がCoは小さいことがわかる。これは, Co添加はMn, Niと同様に δ フェライト残留抑制に有効であると同時に, A_{e1} 点にはMn, Niほど大きな影響を与えないという2.1.2項で述べた実験結果を支持するものである。

2.2 クリープ破断特性

2.2.1 クリープ破断時間と合金成分の関係

溶着金属のMn, Ni, Coとクリープ破断時間の関係を図5に示す。なお, 前述のとおりクリープ破断試験片の採取位置は溶着金属断面の中央部であり, 当該部位はいずれも δ フェライトのないマルテンサイト単相組織である。このため, 本クリープ破断試験の結果は δ フェライトの影響を考慮する必要はない。

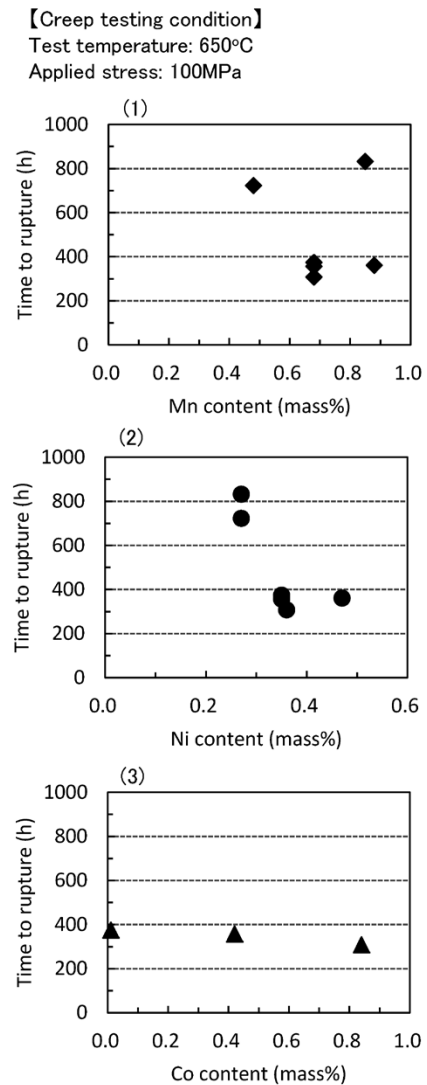


図5 PWHT後における溶着金属の(1)Mn, (2)Ni, (3)Co量と破断時間の関係
Fig. 5 Relationships between (1) Mn, (2) Ni, (3) Co contents and time to rupture of deposited metals after PWHT

クリープ破断時間はNiと強い相関を示し、Niの低減に伴ってクリープ破断時間が長時間化する傾向が認められた。いっぽうで、MnおよびCoとクリープ破断時間には、明瞭な相関は得られなかった。

2.2.2 クリープ破断試験前後の炭化物形態

溶着金属 (A), (B), (C) のクリープ破断試験前のレプリカTEM像を図6に示す。(A)をベースとし、(B)はNiを低減、(C)はMn, Niを低減したものである。いずれの溶着金属においても、サブマイクロオーダーの炭化物が観察された。溶着金属(C)をさらに高倍率で観察した像を図7に示す。図中のP1, P2で示すサブマイクロオーダーの炭化物に加え、図中の太矢印で示すように、数十ナノオーダーの微細な炭化物が観察された。なお、サブマイクロオーダーの炭化物は、エネルギー分散型X線分析スペクトル(Energy Dispersive x-ray Spectroscopy: EDS)においていずれも強いCrのピークが認められたことから、 $M_{23}C_6$ であると考えられる。また、数十ナノオーダーの微細炭化物はMCであると考えられる。図6において(A), (B), (C)を比較すると、 $M_{23}C_6$ のサイズおよび数に大きな相違は認められないことから、Mn, Ni低減はクリープ破断試験前の $M_{23}C_6$ のサイズおよび数に影響を与えないと考えられる。

図8にクリープ破断試験後のレプリカTEM像を示す。なお、各図番の記号A-1, A-2等における末尾“1”, “2”は写真倍率の相違を示す。 $M_{23}C_6$ について図6に示したクリープ破断試験前の形態と比較すると、クリープ破断試験中に粗大化し、数が減少していることがわか

る。いっぽうで、MCはクリープ破断試験後も微細なままであった。異なる試料同士を比較すると、 $M_{23}C_6$ のサイズおよび数にいずれも大きな相違はない。しかしながら、MCは(A)を基準としてNiのみを低減した(B)で数が顕著に増加する傾向が認められた。いっぽうで、(B)と(C)を比較すると、Mnを低減しても、MCのサイズや粒子数への影響は認められなかった。

2.2.3 クリープ破断試験前後のラス組織および転位形態

クリープ破断試験前の溶着金属(A), (B), (C)の薄膜TEM観察による明視野像を図9に示す。いずれの溶着金属にも同一方向に伸びたラス状組織が観察された。(A)を基準としてNiを低減した(B), (C)では、これらマルテンサイトラスサイズ(幅)が微細化する傾向が認められた。いっぽうで、(B)と(C)とのラスサイズ

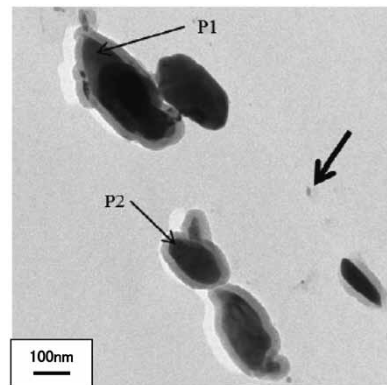


図7 PWHT後における溶着金属(C)のレプリカTEM像
Fig. 7 Replica TEM image of deposited metal (C) after PWHT

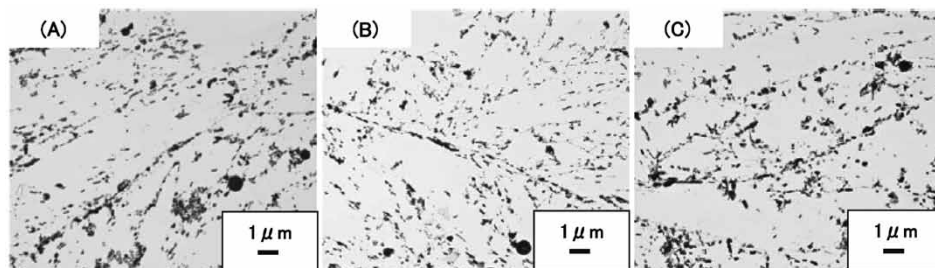


図6 PWHT後における溶着金属のレプリカTEM像
Fig. 6 Replica TEM images of deposited metals after PWHT

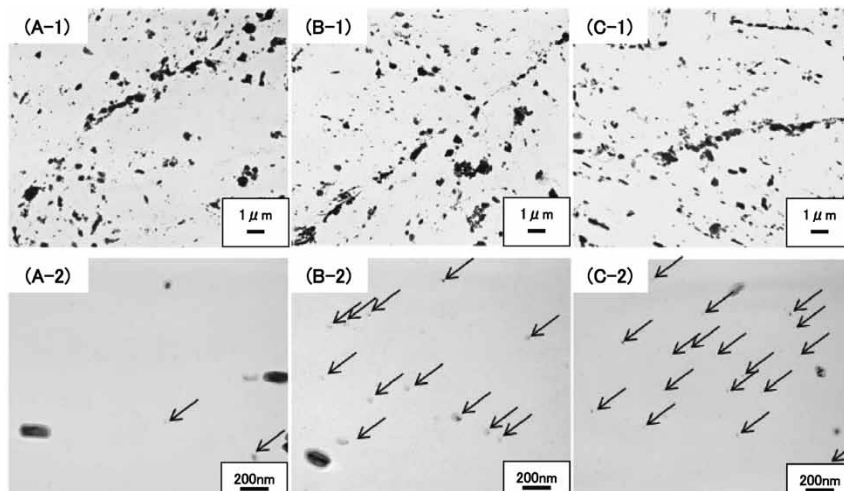


図8 クリープ試験後における溶着金属のレプリカTEM像 (矢印はMCを示す)
Fig. 8 Replica TEM images of deposited metals after creep testing (arrows indicate MC)

に明確な差は認められず、Mn低減による影響は確認できなかった。

クリープ破断試験後の溶着金属 (A), (B), (C) の薄膜TEM観察による明視野像を図10に示す。図9で観察されたラス組織が観察されなくなり、等軸状の組織が観察された。P91鋼では、クリープ試験中の回復によりラスサイズが増加することが知られており、本検討においても同様の現象が起きたものと考えられる⁶⁾。(A)を基準としてNiを低減した(B), (C)では、クリープ破断試験後もラスサイズが微細に維持されていることが確認された。いっぽうで、(B)を基準としてMnを低減した(C)では、ラスサイズへの影響は確認できなかった。図10(A)をさらに高倍率で観察すると、これらの回復したラス組織の境界は再配列した転位で構成されていた(図11(A-1))。また、観察された転位には、転位端が $M_{23}C_6$ やラス境界に接して存在するものや、MCに引っかかったような状態に見えるものが存在した(図11(A-2))。これらは、クリープ破断試験中の転位移動に対し、ラス境界や $M_{23}C_6$ 、MCが障害として作用したことを示唆する。

2.2.4 クリープ破断時間に及ぼすNiの影響

Ni低減によりクリープ破断時間が長時間化する傾向

があることを図5に示した。Ni低減材では、クリープ破断試験後のラスサイズが比較的微細なまま保持されており、直接的にはこれがクリープ破断時間の長時間化をもたらしたと考えられる⁷⁾。クリープ破断試験中の高温・高応力環境下においては、図11(A-1)に示したように転位同士の合体・消滅、回復による転位の再配列とともにラスサイズの粗大化が進行する。このため、Ni低減により転位移動を遅らせる何らかの作用が生じた可能性が高い⁷⁾。そこで、本項ではNi低減による転位移動抑制メカニズムについて考察する。

転位移動を阻害する因子としてまず挙げられるのは、炭化物粒子によるピン止め効果である。上述のとおり、クリープ破断試験の前後ともにNiによる $M_{23}C_6$ のサイズおよび数への顕著な変化は認められなかった。いっぽうで、Ni低減材ではクリープ破断試験後も微細なMCが数多く残存していた。つまり、微細なMCがクリープ破断試験中も維持されたことでMCが転位移動を阻害し、ラスサイズの粗大化を抑制した可能性が考えられる。この場合、Ni低減によりなぜMCが安定化したかが新たな疑問となり、次のメカニズムが考えられる；

- ① MC→Z相遷移の遅延
- ② MCのオストワルド成長の抑制

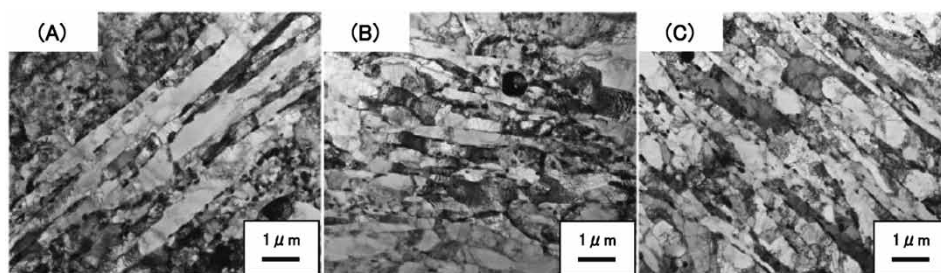


図9 PWHT後溶着金属の明視野像
Fig.9 Bright field images of deposited metals after PWHT

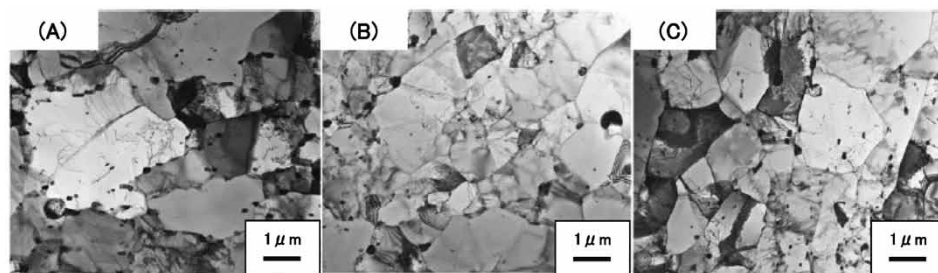


図10 クリープ試験後溶着金属の明視野像
Fig.10 Bright field images of deposited metals after creep testing

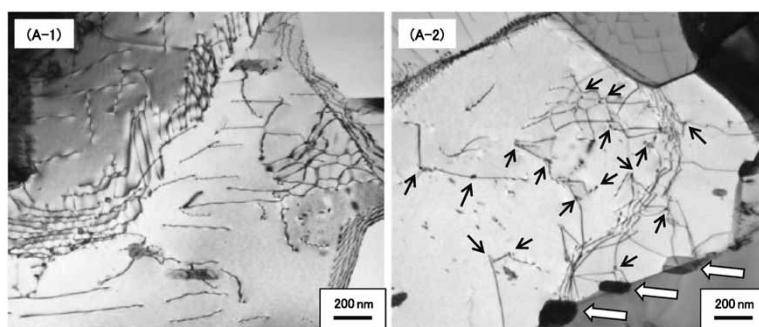


図11 クリープ試験後溶着金属 (A) の明視野像中に観察された $M_{23}C_6$ (白矢印) および MC (黒矢印)
Fig.11 $M_{23}C_6$ (shown by white arrows) and MC (black arrows) observed in the bright field images of deposited metal (A) after creep testing

表2 CM-95B91溶着金属の化学成分および引張特性の一例

Table 2 Typical chemical compositions and tensile properties of CM-95B91 deposited metal

	Chemical compositions (mass %)											Tensile properties			
	C	Si	Mn	Ni	Co	Cr	Mo	V	Nb	N	Mn+Ni	0.2%YS (MPa)	TS (MPa)	El. (%)	PWHT (°C x h)
CM-95B91	0.10	0.20	0.64	0.10	0.40	8.2	0.90	0.20	0.05	0.03	0.74	593	731	21	760 x 2
AWS A5.5:2014 E9015-B91	0.08 ~ 0.13	Max. 0.30	Max. 1.20	Max. 0.80	*1	8.0 ~ 10.5	0.85 ~ 1.20	0.15 ~ 0.30	0.02 ~ 0.10	0.02 ~ 0.07	Max. 1.40	Min. 530	Min. 620	Min. 17	(760±15) x 2

*1) Analysis for cobalt is required to be reported if intentionally added.

③ Ni低減による転位易動度の低下

①に関しては、P91鋼では、クリープ破断試験中にMCがZ相に遷移し、ピン止め効果が失われることが一般に知られている⁶⁾。Ni低減によるクリープ破断強度の改善はKimuraらによっても報告されており、このMC→Z相遷移の抑制が原因と考察している⁴⁾。いっぽうで、Z相の析出は数千時間以上の長時間クリープ破断試験で報告されている現象であり、本検討のような数百時間の短時間クリープ破断試験ではMC→Z相遷移は確認されなかった。

②に関しては、高Crフェライト鋼においてNi低減によるCurie温度の上昇は、600℃における合金元素の拡散係数を低減させることが報告されている⁶⁾。しかしながら、上述したようにクリープ破断試験後のM₂₃C₆のサイズおよび数に関してはNiによる相違が認められなかった。このことから、本検討レベルでのNi低減が拡散係数に対して有意な影響を及ぼしたとは考えにくい。したがって、本検討においてNi低減がMCのオストワルド成長を抑制した可能性は低い。

③に関しては、前野らはNi添加時のじん性改善メカニズムについて検討し、低温においてNi添加は転位易動度を上昇させると結論づけている⁸⁾。本検討においても、温度は異なるもののNi低減により転位易動度が低下し、ラスサイズ粗大化の遅延につながった可能性は高い。この場合、クリープ破断試験後のMC数が増加した原因については、つぎのとおりと考えられる。図11に示すとおり、クリープ破断試験中の転位は複数のMCにピン止めされることが多い。このとき、MC間の転位が高速拡散パスとして働き、MC間での溶質原子移動が促進されることによって、オストワルド成長を加速させる。ところが、Ni低減材では転位易動度が低下することで、MCにピン止めされる転位が減少し、転位を介した溶質原子の移動が少なくなると考えられる。その結果、MCのオストワルド成長が起きにくくなり、Ni低減材ではクリープ破断試験中もMCが微細に維持されると推測される。実際にはNi低減による①転位易動度低下、②MC安定化による転位ピン止め効果増大がラスの粗大化抑制に対し、相乗的に作用したと考えるのが妥当と思われる。

むすび = P91鋼溶着金属において、溶接金属組織、A_{c1}点およびクリープ破断時間に及ぼすMn、NiおよびCoの影響を調査し、つぎの結果を得た。

- ・ MnおよびNiの低減により最終パス原質部にδフェライトが残留するが、Coの添加により残留を抑制

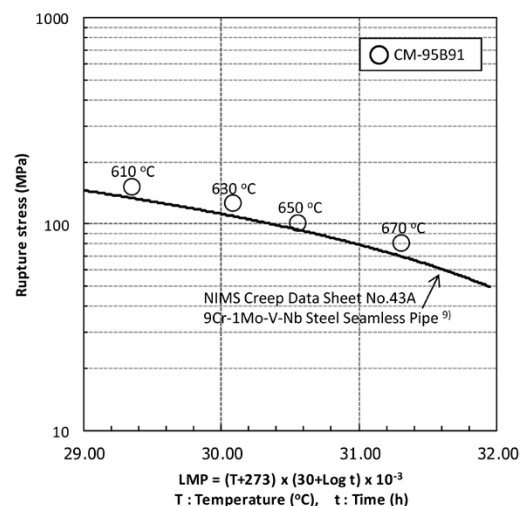


図12 CM-95B91溶着金属のクリープ破断性能
Fig.12 Creep rupture properties of CM-95B91 deposited metals

できる。

- ・ Mn、Niを低減することで、A_{c1}点が上昇する。Co添加はA_{c1}点にほとんど影響を及ぼさない。
- ・ Niの低減は、MCを安定化しラスサイズ粗大化を抑制することでクリープ破断時間を長時間化する。

当社では、本検討で得られた知見に基づいてP91鋼母材と同等の優れたクリープ破断特性を有する各種溶接材料を開発・商品化し、国内外の市場へ向けて発信・展開している。P91鋼用被覆アーク溶接棒であるTRUSTARCTM注1) CM-95B91の溶着金属の化学成分と引張特性の一例を表2に、クリープ破断特性を図12に示す。今後も火力発電ボイラ業界におけるさらなる高温化・高圧化などの要求に応えるべく、溶接材料の開発に取り組んでいく予定である。

参考文献

- 1) L. Chen et al. Welding in the world. 2012, Vol.56, No.1, p.81-91.
- 2) 坂野泰隆ほか. 溶接学会誌. 2016, Vol.85, No.6, p.25-31.
- 3) F. Abe. Structural Alloys for Power Plants. Woodhead publishing. 2014, p.277.
- 4) K. Kimura et al. Procedia Engineering. 2013, Vol.55, p.2-9.
- 5) Electric Power Research Institute. Guidelines and Specifications for High-Reliability Fossil Power Plants, 2nd Edition. 2015.
- 6) K. Maruyama et al. ISIJ International. 2001, Vol.41, No.6, p.641-653.
- 7) 澤田浩太ほか. 鐵と鋼. 1998, Vol.84, No.8, p.580-585.
- 8) 前野圭輝ほか. 鐵と鋼. 2012, Vol.98, No.12, p.667-674.
- 9) NIMS Creep Data Sheet, 2014, No.43A.

脚注1) TRUSTARCTM (TRUSTARCTM) は当社の商標である。