技術資料

剥離割れの展望*

ステンレス鋼肉盛溶接境界部の剥離割れと対策(1)**

大 西 敬 三***

Current Studies on Hydrogen Induced Disbonding of
Stainless Steel Weld Overlay*

by Keizo Ohnishi***

1. ま え が き

石油精製，石油化学プラントなどにおいて，高温高压水素雰囲気に接して使用される压力容器は多い。压力容器は，この種の環境に接し容器材料の中に水素が侵入することがあるため，長期間運転/停止を繰返すことにより，水素系損傷を蒙ることがあり。压力容器の信頼性に影響を与えることが考えられる。したがって，压力容器製作時の品質レベルの高さはもちろん重要であるが，長期間使用後も品質の低下を来たさないための診断と予測に立った，信頼性の高い压力容器の製作が重要視されなければならない。

鋼材中に水素が存在する場合，常温付近において延性の低下する水素脆性や高温において生ずる水素侵食，さらには水素ガス環境に接して生ずる水素ガス脆化などの諸現象が経験的に知られている。水素によって鋼材が損傷を蒙る場合，鋼材の性状に関係することは当然であるが，水素の吸蔵量に強く影響される。近年，重質油の水

素化分解，さらには石炭液化などの反応容器では，運転条件がしだいに高温高压化の方向に進む傾向にあり，压力容器材料の水素損傷対策がますます重要視されるようになってきた。

压力容器の水素系損傷は経験的に図1に示す現象が考えられる¹⁾。その中で，ステンレス鋼溶接肉盛部の水素脆化²⁾，母材の焼戻脆化と水素脆化³⁾，ステンレス鋼肉盛溶接境界部の水素脆化あるいは剥離割れ，などが比較的新しい現象として近年注目され研究が活発に行なわれている。本稿ではステンレス鋼肉盛溶接境界部の剥離割れに関する研究の現状を紹介し，さらに将来についても若干展望してみたい。

2. 压力容器に生じた剥離割れの実態

压力容器壁内面にオーステナイト系ステンレス鋼を肉盛溶接した場合，水素によって，肉盛境界部に割れを生じて剥離する可能性はかなり早くから実験室的に確かめられていた⁴⁻⁶⁾。しかし，実際の压力容器に剥離割れが

図1 压力容器内部における水素損傷の事例

*原稿受付 昭和60年1月16日
*** (株)日本製鋼所材料研究所 Materials Research Laboratory, The Japan Steel Works, Ltd.

** 関連記事が第54巻第6号，第7号，第8号に掲載予定です。

発見され、それを公表した例はきわめて少く、それも最近になってからのことである⁷⁾。

2.1 直接脱硫用压力容器の剥離割れ⁷⁾

1981年 ASME Conference において剥離割れの実態について詳細な報告が行なはれた。以下にその要点を紹介する。

(1) 压力容器の仕様

压力容器の形状は図2に示す通りで、8ケの胴部と上下2ケのヘッドで構成され、その内面にはステンレス鋼が溶接肉盛されている。この容器の設計条件は下記の通りである。

設計圧力：157.2 kg/cm² G

設計温度：427℃

設計応力：12.65 kg/mm² (ヘッド), 15.11 kg/mm² (胴)

材 料：ASTM A 387 D (ヘッド)

A-336 F 22 (胴)

溶接肉盛：AWS E 309+E 347

(2) 超音波探傷による剥離割れ調査

この压力容器は約3.5年高温高圧水素雰囲気中で使用されたものであるが、この容器の外壁および内壁から超音波探傷によって剥離割れの調査を行い表1に示す結果を得た。剥離割れは胴部 No. 1, 2, 3, 6, 8 に検出されている。

この剥離部分の代表的な図形を図3に示す。図中の形から、剥離割れは円形または楕円形を呈している。

2.2 剥離割れ部分の冶金学的特徴

(1) 剥離割れの形態とその位置

図3に示した剥離箇所から、試料を切断し、剥離割れの位置をマクロ腐食によって調べたのが写真1である。

(1) No. 1 internal, (2) No. 2 internal, (3) No. 3 internal

図2 压力容器の概形

表1 超音波探傷試験による剥離割れの調査結果

Position	Grade of UT	Probe Position	Disbonding	UT Condition			
				UT Instrument	Probe	Frequency	Sensitivity
top head	100%	base metal side	none	USM-2	B2S-N	2 MHz	B1 = 80% + 20 dB
bottom head	100%	base metal side	none	USM-2	B2S-N	2 MHz	B1 = 80% + 20 dB
No. 1 shell	partial	base metal side	present	USM-2	B2S-N	2 MHz	B1 = 80% + 20 dB
No. 2 shell	partial	base metal side	present	USM-2	B2S-N	2 MHz	B1 = 80% + 20 dB
No. 3 shell	partial	base metal side	present	USM-2	B2S-N	2 MHz	B1 = 80% + 20 dB
No. 4 shell	not conducted						
No. 5 shell	partial	overlay side	none	USIP-11	MB4S-N	4 MHz	B1 = 80% + 12 dB
No. 6 shell	100%	overlay side	present	USIP-11	MB4S-N	4 MHz	B1 = 80% + 12 dB
No. 7 shell	100% partial	base metal side overlay side	none	USM-2 USM-2	MB2S-N MB2S-N	2 MHz 2 MHz	B1 = 80% + 20 dB B1 = 80% + 12 dB
No. 8 shell	100% partial	base metal side overlay side	present	USM-2 USM-2	MB2S-N MB2S-N	2 MHz 2 MHz	B1 = 80% + 20 dB B1 = 80% + 12 dB

割れは母材とステンレス鋼との境界部分に発生し、境界部に沿って拡った形態を示している。この部分をさらに顕微鏡で拡大し観察すると写真2のように割れはステン

図3 剥離割れの分布状況の例(超音波探傷による)

写真1 剥離割れ部分の断面マクロ写真

写真3 剥離割れの破面

写真2 剥離割れ部分のミクロ観察写真

レス鋼側の粗大オーステナイト粒界に沿って伝播した形態であることが判った。写真3は剥離割れ部分を切断開放し破面観察を行った結果であるが、低倍率でみると全体的に平坦な形態であるが、高倍率でみると粒界破面が支配的の形態である。

(2) 割れ部分の冶金学的特徴

図4は剥離割れ部分とその近傍の成分分布を調べた結果である。割れの生じた位置はステンレス鋼側にあるが、正確には、Cr, Ni など合金成分の遷移領域にある。

図5にカタサ分布を測定した結果を示したが、遷移領域は、母材ならびにステンレス鋼溶接金属に比べいずれも高い値を示している。

剥離部分の残留水素を調べた結果、表2に示す通り、高い残留水素量であった。

3. 剥離割れに関する調査研究の現状

3.1 剥離割れの実態調査

1980年までの間に剥離割れに関する研究内容を整理した千代田化工建設(株)と(株)日本製鋼所は日本高圧力技術協会にその成果を発表した⁸⁾。さらに米国压力容器研究評議会(PVRC)においても同種の発表を行い内外の各方面から注目されるに至った。引き続いて、同年10月米国 Kansas City で開かれた石油学会(API)において、剥離割れのテーマが取上げられ討論が行なわれた。

図4 境界部の成分分析結果

その際に、圧力容器の剥離割れに関する実態調査の報告が紹介された。それによると、水素化分解型圧力容器38基を調査し、その中の19基に剥離割れが発見されたと報告している⁹⁾。

その後、API では剥離割れに関する小委員会が設置され、剥離割れに関する研究動向を見守るとともに、アンケート調査に乗出した。調査結果は近い将来まとめられるであろう。

3.2 剥離割れに関する研究活動

剥離割れに関する日本国内における研究は前項で述べた1980年当時の発表から⁸⁾本格的にスタートしたと言える。すなわち、日本圧力容器研究会議(JPVRC)水素脆化専門委員会においてこの問題を取り上げ内藤を主査

とする Task Group で共同研究会が発足し、1982年まで続けられた¹⁰⁾。その間、溶接学会あるいは溶接協会の委員会においても活発な研究討論会が開催され、剥離割れの現象論や機構についてメスを入れ、あるいは溶接技術の方から剥離割れ防止に向っての研究報告がなされた。

一方、海外においても研究発表および討論が活発に行なわれた。1981年 ASME/MPC がステンレス鋼溶接肉盛に関するシンポジウムを開催⁷⁾、6件の研究発表が行なわれた。続いて翌1982年 ASM が主催する水素損傷に関する技術的解決についての国際シンポジウムがワシントンで開催されたが、その時にも剥離割れの Session が設けられ日本の関係者をはじめ各国の研究発表が行な

図5 ステンレス肉盛溶接部のカタサ分布

表2 残留水素分析結果

Location	Hydrogen (ppm)
Top head	25.0 - 28.5
No. 7 Shell	29.5 - 31.2
No. 8 Shell	28.6 - 28.8

われた。

また、TWI (The Welding Institute, 英国) では日本、米国、欧州からスポンサを募り、共同受託研究を実施し、剥離割れ抵抗性におよぼす溶接条件の影響について考え方を取りまとめ1984年に報告した¹¹⁾。

4. 剥離割れの現象論的特徴

4.1 割れ発生に対する水素環境の影響

剥離割れの実態調査結果から推測できるが、割れは压力容器稼働中に侵入する水素と強い関係がある。したがって水素の侵入しやすい稼働条件、たとえば水素分圧、温度などによって強く影響を受ける。压力容器壁断面から母材にかけて稼働中は図6のような水素濃度分布となる。ステンレス鋼、母材部分の水素濃度は水素分圧、温度に強く関係する。

図7は実際の压力容器からサンプルを採取し、実験室においてオートクレーブにより剥離割れが生ずる温度と水素分圧との関係を調べた結果である⁸⁾。高温高圧雰囲気の方が水素による剥離割れを激しく生ずる結果となっ

C_1 = hydrogen concentration at the surface of stainless steel overlay, $\text{cm}^3\text{H}_2/\text{cm}^3\text{Fe}$
 C_2 = hydrogen concentration in stainless steel overlay at the interface, $\text{cm}^3\text{H}_2/\text{cm}^3\text{Fe}$
 C_3 = hydrogen content in the base steel at the interface, $\text{cm}^3\text{H}_2/\text{cm}^3\text{Fe}$
 C_4 = hydrogen content at the surface of base steel, $\text{cm}^3\text{H}_2/\text{cm}^3\text{Fe}$
 X_s and X_n = thickness of the overlay and base steel, respectively, cm

図6 稼働中の压力容器壁の水素濃度分布

図7 剥離割れ発生に対する水素分圧、温度の限界曲線 (Type 309. SAW)

ているが、一定の温度、圧力以下の条件では割れを生じない限界条件を示す結果ともなっている。

4.2 割れ発生の時期

図8にサンプルをオートクレーブ中水素曝露後、大気中放置させながら割れ発生の状況を超音波探傷ならびにアコースティックエミッション (AE) 試験により調査した結果を示した⁸⁾。オートクレーブ中に試験片が曝さ

図8 オートクレープ中曝露後、室温放置時間による剥離割れの発生および進展状況

合にのみ剥離割れを生じ、これより遅い場合は割れを生じない。また、このときの母材の水素濃度を分析した結果、剥離割れを生じた A.C. 材がもっとも残留水素量が多く 2.9 ppm であった。

以上のことから、剥離割れの現象は、压力容器稼働中、すなわち、高温高压水素に接し、平衡条件に対応して水素が拡散侵入するが、压力容器が運転停止に入り常温常圧に戻った場合でも、压力容器の肉厚が大きくしかも内側に拡散速度の遅いオーステナイト系ステンレス鋼が肉盛されていると、大部分の水素は残留したままとなり、

表3 オートクレープ中曝露後の

冷却速度による割れ発生の違い

Cooling Rate (°C/Hr)	Disbonding *	Hydrogen Content (ppm)		Test Condition
		Weld Overlay	Base Metal	
A.C. (≒200)	●	37.0	2.9	
100	○	30.2	2.5	
50	○	36.2	2.0	
25	○	33.0	2.2	

Note) *) ○ No Disbonding ● Disbonding

表4 各位置における限界応力拡大係数

Material	Exposing Condition	Absorbed Hydrogen Content	Critical Stress Intensity Factor
Weld Overlay (Type 347)	425°C, 140 kg/cm² H₂		109.3 kg-mm ^{-3/2}
Weld Overlay (Type 308)	"		152.3 kg-mm ^{-3/2}
Transition Zone	450°C, 150 kg/cm² H₂	3.1 ppm (in Base Metal)	15 - 20 kg-mm ^{-3/2}
2 1/4Cr-1Mo Steel (σ _B = 113 kg/mm²)	454°C, 175 kg/cm² H₂	4 - 5 ppm	75.8 kg-mm ^{-3/2}
2 1/4Cr-1Mo Steel (σ _B = 70 kg/mm²)	"	4 - 5 ppm	283.4 kg-mm ^{-3/2}

れ大気中放置直後は全く欠陥は認められないが、10～20分後経過した頃から欠陥が発生し始め、時間の経過とともに拡大することを示している。このことから、剥離割れは、高温高压水素雰囲気中に压力容器が接している間でも、発生せず、压力容器が運転を停止し、常温付近に温度が低下してから発生することを示唆している。

また、図8に明らかなように、割れは常温付近に温度が低下して直ちに発生するのではなく、一定の潜伏期間を置いてから発生していることから、一種の水素脆化型(遅れ破壊型)の現象と考えられる。

4.3 水素曝露後の冷却速度の影響

表3は高温高压水素曝露後の冷却速度を種々変えて、室温に達した後、剥離割れを生じたか否かを調べた結果である⁸⁾。空冷(≒200°C/hr)のように早い冷却速度の場

常温付近において、母材とステンレス鋼境界部に水素が集積し割れを生ずることを意味している。

4.4 水素吸蔵状態における境界部の強度

上記の考え方で推論すると境界部にのみ水素脆化型の割れが出現し、他の部分に伝播しないことに対して疑問の残るところであるが、表4の試験結果から明らかなように、境界部の水素吸蔵状態における限界応力拡大係数 K_{IH} はきわめて低く⁸⁾、境界部に割れを生じやすく、しかも境界部に沿って伝播しやすいことを示している。

JPVRC, 水素脆化専門委 T/G IIIではこの境界部分の化学組成、組織を調査し、その部分に相当するシミュレート材を溶製し、この材料について、水素溶解度、水素拡散係数、限界応力拡大係数 K_{IH} を精細に調べた¹⁰⁾。図9に調査結果を示す。これによると、水素量と K_{IH}

図9 境界部各位に相当する材料による水素限界応力拡大係数

図10 PWH 温度による剥離割れの変化

との関係から境界部の不安定オーステナイト域がもっとも水素脆化型の割れを生じやすいことを示している。

表5 剥離割れ感受性におよぼす初層材質の影響

No.	Weld Overlay	PWHT	Exposing Temperature (°C)				
			350	375	400	425	450
1	Tp. 308	690°Cx30Hr		○	○	○	●
2	Tp. 309	"	○		●	●	
3	Tp. 310	"	●		●	●	
4	Tp. 330	"	●		●	●	
5	Tp. 309 Nb	"		○		●	
6	Inconel 182	"		○		●	

Note) 1) Hydrogen Pressure: 150 kg/cm²
Holding Time: 24 Hr
Cooling : A.C.

2) ○ : No Disbonding
● : Light Disbonding
● : Severe Disbonding

3) UT Condition: Refer to Table 1

写真4 Type 309 Nb ステンレスオーバレイと 2 1/4 Cr-1 Mo-Nb オーバレイ溶接金属界面のミクロ組織

5. 剥離割れにおよぼす冶金学的諸因子

5.1 溶接後熱処理の影響

境界部には、溶接後熱処理 (PWHT) によって、融合層には Cr 炭化物の析出した層が形成し、さらにオーステナイト結晶粒界にも Cr 炭化物が析出する。図10は PWHT 条件による剥離抵抗性の変化を示したものであるが⁸⁾、650°C 以上の PWHT では Cr 炭化物の析

表 6 下盛溶接肉盛法採用による水素剥離防止特許

名 称	内 容	特 許 出 願 [*]
压力容器内面のステンレスオーバーレイの剥離防止方法	母材と同成分系で、Cを0.1%以下、Nbを炭素量の8倍以上1.2%以下含有するCr-Mn鋼を母材上に1層以上溶接肉盛り、その上にオーステナイト系またはフェライト系ステンレス鋼を1層以上肉盛することを特徴とした、ステンレスオーバーレイ溶接金属の水素剥離防止方法	(アメリカ), (イギリス), (カナダ), (ドイツ), (フランス), 日本
溶接金属の剥離発生を防止したステンレス鋼肉盛溶接方法	高温高压水素を取扱う压力容器の内面に、母材と同成分系でCを0.1%以下、NbをC量の8倍以上1.2%以下、Niを1.0%以下を含有するCr-Mo-Ni鋼を母材上に1層以上溶接肉盛り、その上にオーステナイト系またはフェライト系ステンレス鋼を1層以上溶接肉盛することを特徴とした、ステンレスオーバーレイ溶接金属の水素剥離防止方法	(アメリカ), (イギリス), (カナダ), (ドイツ), (フランス), 日本

図11 境界部のミクロ組織による剥離割れ抵抗性の変化

出により剥離抵抗性は著しく低下する^{12,13)}。

5.2 初層材質の影響

2層盛溶接の初層材としては Type 309 が用いられることが多いが、他の材質を初層とした場合の剥離割れ抵抗性についてはどうであろうか。この点については表5に試験した結果がある⁸⁾。この試験は手溶接により肉盛した試験片を用いて行なった関係で、帯状電極による肉盛した場合と異なる可能性はあるが、材質間の相対的な違いをみる事が出来る。オーステナイト系ステンレス鋼では、Type 308 がやや抵抗性を示すが、他のステンレス鋼は Type 309 と同等である。一方、Type 310、

330 インコネル 182 のような高 Ni オーステナイト材は抵抗性が低い。

また、表6および写真4に示す通りオーステナイト系の代りにフェライト系ステンレス鋼や低炭素で母材と同じ Cr-Mo 系を初層として肉盛するとすぐれた抵抗性を示すことも最近になって判ってきた¹⁴⁾。

5.3 ミクロ組織の影響

写真2にみられるように割れは境界部の粗大オーステナイト粒界を縫って伝播した形態を示すが、この粗大粒が境界部に存在すると割れの抵抗性は著しく低下する。

溶接条件や初層材質を選ぶことにより粗大粒を阻止す

図12 溶接条件による剥離割れ抵抗性の変化

図13 稀釈率による剥離割れ抵抗性の変化

図14 剥離割れに関する諸因子

ると剥離割れの抵抗性は向上する。この場合は炭化物層が割れの path となる。図11にミクロ組織による剥離割れ抵抗性の違いを示す¹⁵⁾。

5.4 溶接条件の影響

さきの PWHT の影響も溶接条件にも含まれるが、剥離割れ抵抗性を向上させる要因として考えられる溶接条件には、溶接電流、電圧、速度、フラックス組成が挙げられる¹⁶⁾。この点の詳細については別報で紹介される

であろうが、筆者らが調べた結果の一例を述べる¹⁷⁾。

図12に剥離割れ抵抗性におよぼす溶接速度、電流の影響について調べた結果を示す。これによると高速大電流のものが高い抵抗性を示す。これは高速大電流溶接によってステンレス溶接金属の稀釈率が高くなり(図13)、母材とステンレス鋼との間の化学成分の勾配が緩やかになるために剥離割れが生じ難なるものと考えられる。

6. 剥離割れの機構

剥離割れの実態調査から始まり、剥離割れの現象論、割れにおよぼす冶金学的諸因子について述べてきた。その他に境界部分の水素の挙動や残留応力の問題など触れなければならない項目はまだ沢山あるが、これらについては続報の方々にお願いしたい。

剥離割れの機構についても今後のすぐれた研究成果から提唱される日も近いであろう。筆者は剥離割れと結びつく要因を図14にまとめるにとどめておきたい。

7. むすび

ステンレス鋼溶接肉盛境界部の剥離割れは比較的新しい問題として高い関心を呼んでいるが、幸にして関係各方面の広い範囲に亘る研究がなされており、実用的に問題解決が行なわれる日も近いと信じている。

剥離割れ防止の主体は何と言っても溶接技術に依存するところは大きいが、一方では母材側からの改良策も考えられ、今現在筆者らはその研究に追はれている。近い将来その成果を紹介できる日を楽しみにし本稿を終りたい。

参考文献

- 1) 大西；压力容器用鋼の水素脆性，実用溶接講座/日本溶接学会，昭和57年5月
- 2) J. Watanabe, K. Ohnishi, M. Murai, and R. Chiba; On the Cracks in Stainless Steel Internal Attachment Welds for High Temperature, High Pressure Hydrogen Service, Corrosion/77 (Mar. 1977) NACE
- 3) JPVRC T/G II; 高温高压水素雰囲気で使用される压力容器用鋼材の脆化，昭和57年9月
- 4) 石塚，千葉；ステンレス鋼溶接肉盛クラッド材の水素損傷について，鉄と鋼，Vol. 56 (1970)，231
- 5) 渡辺，大西，千葉；高温高压水素による压力容器の損傷と対策，高压ガス，Vol. 13 (1976)，564
- 6) 池内，野中，丸山；オーステナイト系ステンレス鋼肉盛溶接部の水素脆化，鉄と鋼，Vol. 62 (1976)，232
- 7) J. Watanabe, K. Ohnishi, R. Chiba, K. Naito, H. Okada and A. G. Imgram; "Hydrogen-Induced Disbonding of Stainless Weld Overlay Found in

- Desulfurizing Reactor", Performance of Pressure Vessels with Clad and Overlayed Stainless Steel Linings, (MPC-16) Presented at the joint Conference of the Pressure vessels and piping, materiaes Denver Colorado, June 1981, ASME p.1.
- 8) 内藤, 岡田, 渡辺, 大西, 千葉; ステンレス鋼オーバーレイを施した圧力容器の水素脆化に関する研究 (第2報, 第3報), 圧力技術 Vol.18(1980), 263
- 9) J. Watanabe; API Special Technical Session "Disbonding of Stainless Weld Metal Overlay in Hydrotreater Reactors", Kansas City Oct.6, 1980
- 10) JPVRC T/G III; Hydrogen Embrittlement of Bond Structure Between Stainless Steel Overlay Weld and Base Metals (1982) MHE-10
- 11) M.F.Gittos, J.L.Robinson and T.G. Gooch; Disbonding of austenitic stainless steel cladding in high temperature hydrogen service (Final Contract Report) Aug.1984, 5538/20/84
- 12) 大西, 千葉, 村上, 富士, 野村, 内藤, 岡田; 溶接肉盛境界部の組織におよぼす PWHT の影響, 溶接学会全国大会講演概要集第31回 (1982), 90
- 13) 内藤, 岡田, 大西, 千葉, 村上, 野村; オーバーレイ/母材境界層のミクロ組織と水素脆化感受性, 文献 No.13 と同じ, P.92
- 14) 大西, 千葉, 足立, 富士; 未発表 (特許出願中).
- 15) K.Ohnishi, J.Watanabe, R.Chiba, A. Fuji and T.Nomura; Factors influencing hydrogen induced disbonding of stainless overlay weld metal of pressure vessels for high temperature hydrogen service, 3rd international cengress on hydrogen and materials, Paris (1982)
- 16) J.E.Sims and G.J.Bruck; Factors influencing the performance of stainless steel overlays in high temperature hydrogen service, 文献 No.7. P.33
- 17) H.Okada, K.Naito, J.Watanabe, K.Ohnishi, R.Chiba; Hydrogen-induced disbonding of stainless weld overlay in hydrodesulfurizing reactor, 1st international conference on current solutions to the hydrogen problems, Washington D.C. (1982), 331
-