肉盛部における水素による剝離性の割れについて(第 1 報)*

—肉盛部における水素濃度分布と割れとの関係—

森重徳男**, 糸 亮一**, 岡林久喜**

Hydrogen-induced Disbonding of Cladding (1st Report)*

—Relationship between Hydrogen Distributions and the Cracking in Clad Steel—

by Norio Morishige**, Ryoichi Kume** and Hisaki Okabayashi**

Hydrogen-induced disbonding of austenitic stainless steel cladding was investigated. The used test specimen was made from the heavy section 2 1/4Cr-1Mo steel plate weld-clad using type 309 strip with 75 mm width and type 347 strip with 150 mm width. And it was heated at 455°C in autoclave containing high pressure H₂ for hydrogen charging.

The results indicate that (1) the delayed cracking occurs when the specimen is rapidly cooled from hydrogen charging temperature, but it cannot occur above 100°C, (2) this type of cracking takes place in grain boundaries of cladding adjacent to the fusion line, (3) the susceptibility to cracking decreases by application of post-heating or by reducing the rate of cooling after hydrogen charging, (4) numerical analysis applied to hydrogen distribution may explain the behaviour of cracking.

1. 緒 言

石油精製の脱硫反応容器などにはクロム・モリブデン鋼が使用され、その容器内面には耐食性の良好なオーステナイト系ステンレス鋼が肉盛される場合が多い。

最近、上述の圧力容器において肉盛金属と母材との境界に剝離性の割れ(通称 Disbonding)が発見され、問題となってきた。

この型の割れについては既に幾つかの研究¹⁻³⁾がなされており、それらによれば、この割れはオーステナイト系ステンレス鋼肉盛側の境界近傍に発生する粒界割れである。また、実験的再現試験によれば、この割れは、高温・高圧の水素ガス中で肉盛付き試験片に水素を吸蔵させ、室温まで急冷し、放置すると発生する一種の遅れ割れであることが確かめられている。

この肉盛境界部に生ずる剝離性の割れが水素に起因する遅れ割れであるならば、低合金鋼の溶接割れの防止と同様の方法で防止できるはずである。

筆者らは低合金鋼の溶接割れを防止するための予後熱条件を決めるのに、先づ割れの発生し得る限界温度を求め、溶接中はこの限界温度以下に下げる事なく、水素放

出のための後熱を行なうことを提案した⁴⁾。これと同様に、肉盛境界部の割れにおいても、高温で水素が吸蔵された後、遅れ割れの発生し得る限界温度以下に下げることなく後熱(水素拡散熱処理)によって割れを防止できると考えられる。

そこで、本研究においては、オーステナイト系ステンレス鋼で肉盛溶接された Cr-Mo 鋼の境界部に発生する遅れ割れに及ぼす水素除去の効果を調べた。

2. 実験方法

2.1 供試材

本研には、板厚 100 mm の 2 1/4 Cr-1 Mo 鋼(SA 366 F 22)を用いた。化学成分を Table 1 に示す。

肉盛溶接材料は、初層用として SUS 309 L 帯状電極(巾 75 mm, 厚さ 0.4 mm)と焼結型フラックスを、2 層目用として SUS 347 電極(巾 150 mm, 厚さ 0.4 mm)と比較的融点の低い溶融型フラックスを用いた。Table 2 に電極材の化学成分を示す。

Table 1 Chemical compositions of materials used.
(Unit: wt%)

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
SA336 F22 (2 1/4Cr-1Mo)	0.13	0.07	0.46	0.008	0.003	2.38	1.04	0.03

*原稿受付 昭和58年9月6日(全国大会論文発表講演)

**正 員 石川島播磨重工業(株) Member, Ishikawajima-Harima Heavy Industries.

Table 2 Chemical compositions of strip electrodes.
(Unit: wt%)

Strip Electrode	size (mm)	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Nb
309 L	0.4×75	0.007	0.34	2.01	0.020	0.004	11.03	21.09	—
347	0.4×150	0.017	0.37	1.80	0.017	0.005	10.42	19.45	0.62

2.2 肉盛方法

巾が 600 mm, 長さが 1000 mm, 厚さが 100 mm の 2¼ Cr-Mo 鋼板の上に上記の材料を用いて肉盛溶接を行った。溶接条件は次の通りである。

(初層) ……電流: 1250 A, 電極: 26 V

速度: 23 cm/min

(2 層) ……電流: 2500 A, 電圧: 27 V

速度: 14 cm/min

肉盛溶接後, 705℃で25.5 hr の溶接後熱処理を行った。

2.3 試験片

2 種類の試験片を用いた。一つは(1)オートクレーブ中で水素を添加する試験片であり, もう一つは酒井らによって始められた(2)はめ込み式水素添加試験片²⁾である。これらの形状寸法を Fig. 1 に示す。

2.4 水素添加による割れ試験項目

Fig. 2 に示す手順に従って3つの試験を行った。すなわち

Fig. 1 Test specimens.

Fig. 2 Schematic illustration of procedure of cracking test.

(1) 高温 T_1 で水素添加後の冷却条件と割れとの関係を求める試験 (この場合, T_2 及び T_3 は室温)

(2) 水素添加後, T_2 温度まで急冷し, この温度に保持して, その温度に保持中に割れが発生するかどうかを調べ, この型の割れの発生し得る限界温度 T_{2c} を求める試験。

(3) 水素添加後, T_{2c} 直上まで急冷し, T_{2c} 以下に下げることなく, 水素除去の後熱を行ない, 室温に下げて放置し, 室温で遅れ割れが発生するかどうかを調べ, 後熱条件 (T_3, t_3) と割れとの関係を求める試験。

2.5 水素添加の方法

水素添加は下記の二つの方法で行なった。

(1) オートクレーブ中での水素添加, すなわち前述の試験片を内容積が 25 l (内径が 250 mm, 長さが 500 mm) のオートクレーブに入れ, 容器中の雰囲気圧を 215 kg/cm² の水素ガスとし, 455℃で 48 hr 保持した後に試験片を取出した。

オートクレーブは比較的大型であるので, Fig. 3 に示すように, 水素添加後, 炉を本体から分離するように下ろし, 冷却速度を高めている。又, 容器には 4 本のガス出口を設けて He ガスにより冷却効果を高めている。

試験片の温度は, 熱電対を直接取付けて測定した。

(2) はめ込み式水素添加, 前述の試験片を SUS 304 鋼製の直方体 (厚さが 70 mm, 巾と長さが 110 mm) の側面に深さが 50 mm で径が 68 mm のネジ穴を設けた物にはめ込み, 試験片の周囲を TIG でシール溶接した。直方体の穴底と試験片の表面との間は約 20 mm とし, この空隙にはあらかじめ作ってある 6 mm φ の穴を径由して 140 kgf/cm² の水素ガスを導入した。この直方体を電気炉に入れ, 475℃で48時間保持した。この試験方法

Fig. 3 Sketch of 25 l autoclave.

Fig. 4 Fix-into type hydrogen-charging testing method.

を模式的に Fig. 4 に示す。

はめ込み式水素添加の場合、Fig. 4 に示すようにステンレス肉盛表面同様ネジ切り加工した母材面の一部も高温高压水素雰囲気さらされる。したがって、水素は肉盛表面ならず母材側からも侵入する。

2.6 割れの検出方法

割れは、(1)割れの発生・伝播に伴う応力波の検出、(2)超音波探傷試験、および(3)試験片切断による光学顕微鏡観察により調べた。

アコースティック・エミッションは、温度が高い場合ステンレス鋼棒を介して検出した。

超音波探傷は試験片を室温に 48 hr 間以上放置した後実施した。なお必要に応じて時間の経過に伴う割れの分布状態を調べた。感度は JIS G 型感度標準試験片 STB-GV 5 の欠陥エコー高さを 50% とし、母材側から行なった。20% 以上の欠陥エコーの分布する面積の総和を試験片の面積で割った値でもって割れの発生率とした。なお、この評価は検鏡観察結果と比較的良好な対応をしていた。

3. 実験結果

3.1 冷却速度の影響

高温での水素添加後の冷却条件と割れとの関係を Fig. 5 に示す。同図において、冷却の速い冷却曲線 No. 1 の

Fig. 5 Influence of cooling conditions after hydrogen-charging on the disbonding.

Fig. 6 Typical appearance of hydrogen-induced disbonding of cladding.

Fig. 7 Crack percentage versus mean-cooling rate $\Delta T/\Delta t$ between hydrogen-charging temperature and 100°C.

場合のみに割れが発生している。しかし、冷却の緩やかな No. 3 の場合においても、150°C から水冷すると割れは発生する。この事は比較的低い温度域における冷却速度がこの種の遅れ割れに寄与するためであろう。

割れは室温に放置している間に発生した。割れの一例を Fig. 6 に示す。割れは溶融線近傍のオーステナイト系ステンレス鋼肉盛金属の粒界に沿って発生している事が認められる。

Fig. 7 は、水素を添加した高温から 100°C までの平均冷却速度と割れとの関係を示す。本実験条件では 100°C/hr 以上で割れが発生している。なお、オートクレーブ中での水素添加法とはめ込み式水素添加法との試験結果を合わせて Fig. 7 に示したが、同一の結果となっている。

3.2 割れ発生限界温度 T_{2c}

水素添加温度から T_2 温度に急冷(オートクレーブ中水素添加試験片では 180°C/hr, はめ込み式では 1200°C/hr)した後 T_2 温度に保持した。保持中に発生する割れと T_2 温度との関係を Fig. 8 に示す。

100°C 以上に保持すれば、少なくとも 48 hr 以内に割

Fig. 8 Crack percentage versus T_2 temperature. Fig. 9 Effect of hydrogen diffusion heating (T_3, t_3) on the disbonding. Hydrogen-charging conditions are 455°C, 215 kgf/cm² and 48 hr.

れが発生することはない。

3.3 脱水素処理のための後熱の効果

水素添加後, T_{2c} 温度 (100°C) まで急冷し, 100°C 以下に下げる事なく水素の存在しない大気中で再加熱して脱水素処理した後に室温に放置した。室温における遅れ割れの発生に及ぼす脱水素条件 (T_3, t_3) の影響を Fig. 9 に示す。例えば, 200°C で 5 hr の後熱処理を行えば, たとえ室温に長時間放置してもこの型の遅れ割れは発生しない。

4. 検 討

ステンレス肉盛部には, 結晶構造の異なるオーステナイト相 (γ 相) とフェライト相 (α 相) の異相界面が存在する。 γ 相と α 相では水素溶解度や拡散係数などの材料定数の値が大きく異なり, またその温度依存性も両相間でかなり差があることが知られている。

このような異相界面を有するステンレス肉盛部に高温

で拡散侵入した水素が, 冷却過程あるいは常温近傍でどのような濃度分布を示すかについて, 内藤ら²⁾ や酒井³⁾ らは数値計算で解析を行なっている。

ここでは, 酒井らと同様にステンレス肉盛部の水素拡散挙動を差分法にて解析し, ステンレス肉盛部の水素濃度分布を推定するプログラムを作成した。このプログラムによる計算結果は酒井らによる結果と本質的に差異はないが, このプログラムで計算される水素の濃度値をパラメーターとして割れの挙動を検討した。

4.1 ステンレス肉盛部の水素濃度分布計算手法

一般に, 鋼中の水素の拡散は Fick の第 1, 第 2 法則にしたがう。

$$J = -D \nabla C \quad \dots\dots (1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\nabla J \quad \dots\dots (2)$$

ここで, J は流量, C は水素濃度, t は時間, D は拡散係数である。

ステンレス肉盛部と母材との界面を除く各相内では, 水素は(1)と(2)式によって拡散する。すなわち, 水素はその濃度勾配を駆動力にして拡散する。

しかしながら, 界面においては, 両相の境界において両相の水素濃度 C_γ と C_α が平衡にあるとした。したがって,

$$C_\gamma / C_\alpha = k \quad \dots\dots (3)$$

また, 両相の界面における水素流量は等しいから,

$$D_\gamma \nabla C_\gamma = D_\alpha \nabla C_\alpha \quad \dots\dots (4)$$

一方, 高温高圧水素雰囲気中に長時間さらされた肉盛試験片の場合, 水素濃度は周囲の水素ガスと熱平衡状態にあると考えられる。したがって, 肉盛境界から x の距離における肉盛側および母材側の水素濃度 $C_{0\gamma}(x)$ と $C_{0\alpha}(x)$ は, Sieverts の法則に従って次のように表わすことができる。

$$\left. \begin{aligned} C_{0\gamma}(x) &= \sqrt{P} \cdot C_{s\gamma} \quad (-a \leq x \leq 0) \\ C_{0\alpha}(x) &= \sqrt{P} \cdot C_{s\alpha} \quad (0 < x \leq b) \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots (5)$$

ここで, P は水素ガスの圧力, $C_{s\gamma}$ および $C_{s\alpha}$ は単位の水素圧に接する γ 相および α 相の水素溶解度, また a と b はステンレス肉盛部および母材の厚さである。

(5)式で示す平衡状態から室温まで冷却した場合のステンレス肉盛部の水素濃度分布を, 上述した条件の基に水素拡散挙動を一次元の後退差分法で解くことによって求めた。なお, 冷却開始と同時にステンレス肉盛表面および母材表面の水素濃度 $C_\gamma(-a, t)$ と $C_\alpha(b, t)$ は 0 になるとした。 t は冷却を開始してから時間である。また, 板厚方向の温度分布はないものとし, 材料定数は酒井らと同じもの³⁾ を用いた。すなわち,

$$\left. \begin{aligned} C_{\gamma} &= 7.6 \exp(-630/T) && \text{ppm} \\ C_{\alpha} &= 23.4 \exp(-3257/T) && \text{ppm} \\ D_{\gamma} &= 7.1 \times 10^{-4} \exp(-4555/T) && \text{cm}^2/\text{sec} \\ D_{\alpha} &= 2.4 \times 10^{-3} \exp(-2132/T) && \text{cm}^2/\text{sec} \end{aligned} \right\} (6)$$

ここで, T は絶対温度である。

本計算プログラムの作成にあたっては, 種々の熱サイクルパターンで冷却した場合の水素濃度分布が求まるように工夫した。

4.2 水素濃度分布計算結果

肉盛厚さ: 8 mm, 母材厚さ: 50 mm からなるステンレス肉盛部を450℃, 200 kgf/cm² 条件下の定常状態から室温まで冷却した場合のステンレス肉盛部の水素濃度分布を計算した。

Fig. 10 は450℃から 200℃/hr および 20℃/hr の速度で25℃まで直線的に冷却した場合の結果を示す。いずれの冷却速度においても, ステンレス肉盛側界面に高い水素集積ピークが認められる。今, このピーク水素量を $C_{\gamma\max}$ で表示すると, $C_{\gamma\max}$ は冷却速度が 200℃/hr から 20℃/hr になると相当低下している。これらの計算結果は, 酒井らによる結果とよく一致しており, 両計算手法に本質的な差異はないものと判断される。なお, $C_{\gamma\max}$ 値は25℃に達してから時間の経過とともに上昇するが, 48時間程度になるとその値は飽和する傾向にあった。そこで, 以下すべて48時間後の結果を示す。

Fig. 10 Hydrogen distributions calculated under the following conditions.
H₂-charging: 450℃, 200 kgf/cm² and 48 hr
Cooling : 200℃/hr and 20℃/hr
Holding : 25℃, 48 hr

Fig. 11 は Fig. 5 に示した冷却熱サイクル①と②を模擬した熱サイクルで冷却した時の水素濃度分布を示す。250℃からの冷却速度が大きく割れが発生した方の $C_{\gamma\max}$ 値は割れない方のものより高い値を示しているが, その他の分布には特に顕著な変化は認められない。

Fig. 12 は Fig. 8 に示す実験に用いたのと同じ冷却方法で, すなわち450℃から200℃, 100℃および25℃までを 200℃/hr で冷却後各温度で48時間放置した時の保持温度における計算結果を示す。保持温度が25℃から100℃へとわずか75℃上昇するだけで, $C_{\gamma\max}$ 値は約1/2になっている。また, 200℃保持の場合, $C_{\gamma\max}$ 値は25℃の時の約1/4であり, その他の位置における分布も25℃の時よりかなり変動している。

Fig. 13 は Fig. 10 に示した一定冷却速度 20℃/hr, 200℃/hr および 85℃/hr における $C_{\gamma\max}$ 値を Fig. 7 の図上に重ね合わせたものである。 $C_{\gamma\max}$ 値が約 300 ppm 以上になると割れが発生している。なお, はめ込み法とオートクレーブ法とで結果に顕著な差が認められない。これは, はめ込み法の場合実質的には母材側からも水素侵入があり, 全面水素添加であるオートクレーブ法に近い試験方法であったためと推定される。

次に, 水素拡散加熱による水素分布の変化を見るために, Fig. 9 示す実験に用いたのと同様な冷却方法で, す

Fig. 11 Hydrogen distributions calculated under the following conditions,
H₂-charging: 450℃, 200 kgf/cm² and 48 hr
Cooling : Cooling curve No. 1 and No. 2 shown in Fig. 5
Holding : 25℃, 48 hr

Fig. 12 Hydrogen distributions calculated under the following conditions,
 H_2 -charging: 450°C, 200 kgf/cm and 48 hr
 Cooling : 200°C/hr
 Holding : 48 hr at 25°C, 100°C and 200°C

Fig. 13 Peak values of calculated hydrogen contents and crack percentage plotted against cooling rate $\Delta T/\Delta t$.

なわち100°Cまで 200°C/hr で冷却後さらに種々の条件 (T_3 , t_3) で加熱を行ない室温まで下げた時の水素濃度分布を計算した。Fig. 9 にこれらの C_{7max} 値を重ね合せたのが Fig. 14 である。水素拡散加熱条件が高温長時間側へ移行するにつれて, C_{7max} 値は減少している。また, C_{7max} 値が 300 ppm を示す領域は, 割れ試験の割れた領域とよく対応している。

また, この割れ限界 C_{7max} 値は, Fig. 13 の結果ともよく一致している。

以上の結果から明らかなように, 剥離割れ試験結果を一次元差分法による水素濃度分布計算より求める

Fig. 14 Peak values of calculated hydrogen contents and the disbonding test results plotted versus hydrogen-diffusion-heating conditions (T_3 , t_3).

Calculation conditions are as follows,
 H_2 -charging : 450°C, 200 kgf/cm and 48 hr
 Cooling : 200°C/hr constant to 100°C
 H_2 -discharging : 100°C to 250°C, 2 hr to 20 hr
 Holding : 25°C, 48 hr

C_{7max} (ステンレス肉盛側界面の水素集積ピーク値) をパラメーターとして評価すると, C_{7max} 値と割れ試験結果との間にはよい相関関係が認められ, C_{7max} 値が低くなるにつれて割れ感受性が低下している。

しかしながら, 計算に用いた水素は溶融法で測定した濃度であり, 遅れ割れに寄与する水素は拡散性水素と考えられる。したがって, 計算から求める水素濃度は一種のパラメーターとして使用すべきであり, 今後再検討が必要である。

5. 結 言

オーステナイト系ステンレス鋼で肉盛溶接された Cr-Mo 鋼の境界部に発生する剥離性の遅れ割れにおよぼす水素除去の効果を調べた。得られた結果は以下の通りである。

- 1) 高温での水素添加後室温までの冷却が速くなると, 割れが発生した。しかし, 冷却の緩やかな場合でも, 150°Cから水冷すると割れが発生した。
- 2) 水素添加温度から T_2 温度に急冷し保持して割れ

の発生限界温度 T_{2c} を求める試験を行なったところ、 T_2 が 100°C 以上になれば少なくとも48時間以内には割れが発生しなかった。

3) 水素添加後、 T_{2c} ($=100^\circ\text{C}$) まで急冷しこの温度以下に下げることなく水素の存在しない大気中に再加熱して室温まで下げる実験によって、割れにおよぼす脱水素処理の効果を調べた。その結果、例えば 200°C で5時間の後熱を行なえば、たとえ室温に長時間放置しても割れが発生しなかった。

4) 以上の割れ結果を一次元差分法による水素濃度分布計算により求まる $C_{7\max}$ 値 (ステンレス肉盛側の水素集積ピーク値) をパラメーターとして評価すると、

$C_{7\max}$ 値と割れ試験結果との間にはよい相関関係が認められ、 $C_{7\max}$ 値が低くなるにつれて割れ感受性が低下した。

参考文献

- 1) 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3報ステンレス鋼オーバーレイの剝離割れについて, 圧力技術18-6 (1980), 47-55
- 2) 内藤, 岡田, 渡辺, 大西, 千葉; 同上 第2報オーバーレイ/母材境界層の水素ぜい化, 圧力技術18-5 (1980), 39-46
- 3) 酒井, 浅見, 勝亦, 高田, 田中; 圧力容器におけるステンレス・オーバーレイ部の水素による剝離とその防止方法, 日本溶接協会, 第118回化学機械溶接研究委員会資料
- 4) 内木, 岡村, 桑; 低合金鋼の溶接割れにおよぼす予・後熱の効果に関する研究 (第1報), 本誌43-7 (1974), 69-79

極厚板多層突合せ溶接残留応力分布とその生成機構特性 に基づく理論解析及び実験の簡略化*

上田 幸雄**, 中長 啓治**

Simplifying Analysis and Experimental Methods of Multipass Welding Stress in Very Thick Plates Based on Special Characteristic of Its Production Mechanism*

by Yukio Ueda** and Keiji Nakacho**

Information about welding transient and residual stresses produced in welded joints is indispensable to investigate weld cracking and the safety of welded structures. Such information can be obtained either from a theoretical analysis or an experiment. Nevertheless, for estimation of welding residual stresses in a very thick plate produced by multipass welding, the analysis takes a long computation time and the experiment requires much labor.

The aim of this research is to contrive an analysis method in order to accurately estimate such welding residual stresses in much shorter computation time and with far less labor than ever. It is the theory of thermal elastic-plastic analysis based on the finite element method that is always adopted as the analytical theory. Applying this theory to the analysis of transient and residual stresses due to multipass welding, the analysis method (specimen, mesh division, analytical procedure, etc.) is simplified. This analysis method excluding the analytical theory is hereinafter called the analytical model. Applying the same theory of thermal elastic-plastic analysis to this analytical model which is as accurate as possible, a theoretical analysis is performed. From the result of this analysis, the production mechanism and the distribution of the above mentioned residual stresses are investigated in detail. Based on these results, the analytical model is simplified to accurately estimate (1) the distributions of transient and residual stresses in the whole cross section and (2) the distribution of residual stresses only near the finishing bead (in this vicinity, maximum tensile residual stresses are generally produced and such weld cracks as longitudinal ones and transverse ones may occur).

It is shown that highly accurate solutions can be obtained by the proposed simplified analytical models

*原稿受付 昭和58年9月1日 (全国大会論文発表講演)

**正 員 大阪大学 Member, Osaka University