

9604 製塩装置用炭素鋼管内面のクラッドステンレス鋼における 残留応力の解析と低減工法の開発

助成研究者：竹本 幹男(青山学院大学 理工学部)

共同研究者：鈴木 裕晶(青山学院大学 理工学部)

助成研究報告概要

製塩装置で問題となっているステンレスクラッド鋼の塩化物による応力腐食割れ(SCC)について、実プラントからサンプルを入手してその実体と原因を明らかにするとともに、溶接部引張り残留応力を低減するための方法を実験的に検討した。

実プラントから採取されたクラッドステンレス鋼の解析によって、SCCは現地溶接やクラッド管製造時の電縫部 HAZ 域に存在する引張り応力が原因の塩化物応力腐食割れであることが判った。クラッド鋼は、ステンレス/炭素鋼界面に薄いニッケル箔を入れて熱間圧延して製造されるため、ほとんどの SCC はステンレス/炭素界面で停止し発錆の原因にはなっていない。しかし、溶接ボンド部ではニッケル層が破壊(溶接時の溶着による不連続化や希釈)されるため、SCCは炭素鋼まで貫通し激しい発錆を起こす。また、錆(Fe_2O_3)による wedge 作用のため、SCCは横方向に伝播し発錆領域が広がる。残留応力制御によって SCC を防止する方法として、高靱性ジルコニア(Y_2O_3 安定化 ZrO_2) ショットを用いるショットピーニングと溶接後水冷法(Post Weld Cooling、PWC)を開発した。ジルコニアショットピーニングは、粒子破碎が無く、極めてクリーンな環境での作業を可能にすると共に、鑄鋼ショットを用いたときに問題となる発錆も完全に抑えられる。ニューマ式ブラスト機を用いたピーニングによって、 $-60\sim 80\text{kgf/mm}^2$ もの圧縮応力を残留させることができ、平滑面の SCC は完全に抑えることが可能となった。しかし、溶接ボンド部のような不連続部には十分な圧縮残留応力を与えることができないため、第2の方法として PWC を適用した。すなわち、溶接後まだ余熱がある内にステンレス側に散水し、材料内の熱応力を利用して冷却側に圧縮応力を残留させた。通常溶接をした突合わせ溶接クラッド鋼では 50kgf/mm^2 近い引張り残留応力のため SCC が発生したが、PWC 処理材は圧縮残留応力のため SCC の発生は抑えられた。

9604 製塩装置用炭素鋼管内面のクラッドステンレス鋼における 残留応力の解析と低減工法の開発

助成研究者：竹本 幹男(青山学院大学 理工学部)

共同研究者：鈴木 裕晶(青山学院大学 理工学部)

1. 研究目的

製塩装置では、オーステナイト系ステンレス鋼 (SUS 304, 316, 316L) をクラッドした炭素鋼が多重効用缶や液循環配管などに使用されているが、高濃度塩化物によって応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking, SCC) を経験する。この SCC は、クラッド鋼管作成時の電縫溶接、製造時の溶接による引張り残留応力に起因していることから、応力面からの対策によってこれを防止する実用的工法を提案することを目的とする。この目的のためには、実プラントでの現状を知る必要があることから、製塩会社から提供された SCC サンプルの解析を行うとともに、溶接クラッド鋼の残留応力を実測し、ショットピーニングと溶接後水冷法 (Post Weld Cooling) によって圧縮残留応力に変換する実用工法の有効性を証明する。また、これらの方法によって処理された溶接部の深さ方向残留応力分布を実測するための半自動コンピュータシステムを構築する。

2. 研究方法

製塩装置で経験されたクラッド鋼 SCC サンプルについては、表面及び断面の光学顕微鏡、電子顕微鏡及び EPMA 解析を行った。また、クラッド鋼では深さ方向の残留応力分布を測定することが必要になることから、穿孔法を改良した修正 kelsy 法を構築した。このシステムは、溶接及び溶接後処理材の残留応力の測定に使用した。また、炭素鋼 (SS400) にクラッドされた SUS 316L (以後クラッド鋼と言う) に、ジルコニアショット材を用いるニューマ式ピーニング装置を用いて十分な圧縮応力を残留させるためのピーニング条件を調べると共に、突合わせ溶接材については、ピーニング処理と溶接後水冷法を適用した。各材料の深さ方向残留応力を測定すると共に、加速 SCC 試験を行いその効果を調べた。以下には、各方法の概要と結果を述べる。

3. 製塩プラントから採取した SCC サンプルの解析

Fig.1 は、SUS316L クラッド溶接部で経験された SCC の断面金属顕微鏡写真である。このサンプルは、四重効用蒸発管の第2効用缶強制循環外側加熱型配管(温度 93C、スラリー濃度：20%、缶内液濃度：31-33 ボーメ、pH:7.0)から採取されたものである。SCC は、溶接熱影響部(HAZ)よりかなり離れた部分でも発生しているが、クラッド鋼製造時に

と直行方向)の深さ方向勾配:
 $d\varepsilon/dz$ から計算できる。この
 計算はこれまで手計算でおこ
 っていたため、相当の時間
 を要するとともに誤差を発生さ
 せやすいと言う問題があった
 ので、自動計算のできるコン
 ピュータシステムを構築した
 (Fig.3)。直径1.5mmのTiN
 コーテッド平底エンドミルで
 逐次穿孔しながら、穿孔深さ
 を作動トランスで、解放歪を

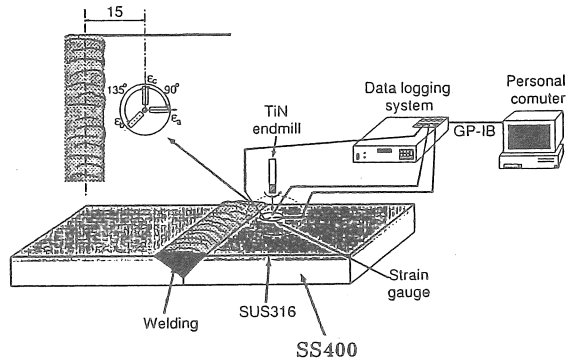


Fig.3 Illustration for measuring the residual stresses by the modified Kelsy method

専用の3方向ロゼットゲージで計測し、データロガーでデジタルデータにした後、コンピューターに取り込み多項式近似する。次に、 $d\varepsilon/dz$ を計算し、式(1)、(2)から σ を求める。なお、ショットピーニング材では等2軸圧縮応力となり、その方向を決める必要はないが、溶接残留応力では主歪方向(ε_L と ε_T)を求める必要があることから3方向の解放歪($\varepsilon_a, \varepsilon_b, \varepsilon_c$)からMohrの応力円を用いて主方向を決定した。

5. ジルコニアビーズを用いるショットピーニング

実験は、as-receivedのSUS316板、316Lクラッド鋼(基材7mm厚のSS400に2mm厚の316Lをクラッド)に関する実験から構成されている。

5-1. SUS316板のショットピーニング

この試験片では、ジルコニアショットピーニングによってどの程度の圧縮応力が残留させられるかを検討した。厚さ6mmのSUS316板に直径1mmの部分安定化ジルコニア(3% $Y_2O_3 + ZrO_2$)ショット材を用いて、ピーニング条件と残留応力の関係を調べた。ジルコニアは密度が約5.9で、鑄鋼ショット(密度:約7.8)に比べて小さく、ニューマ式ショットピーニング装置では高い空気圧が必要と考えられる。しかし、アルミナショット(密度:約4、 $H_v=2,000$ 、破壊靱性値: $4 \text{ MPa}\sqrt{m}$)に比べれば、密度と破壊靱性値は大きく($12 \text{ MPa}\sqrt{m}$)、破碎による粉塵の発生や損耗はほぼ完全に抑えられる。事実、極めてクリーンな環境でのピーニングが可能であったし、処理材は金属光沢を示し清浄表面が得られるが、歪誘起マルテンサイト相が生成する。Institute Dr. Foester社のフェライトインジケータで測定したフェライト量は、2.5%(空気圧:0.4気圧、約10秒ピーニング)から5.5%(6気圧、10秒)であった。フェライトは、(硫酸+食塩)の様な酸性溶液では選択的腐食を受けるため問題になることがあるが、中性の塩化物溶液のSCC発生では選択溶解を受けないので、塩化物SCC防止対策として使える。

SUS316L/炭素鋼界面に挿入されたニッケル層の手前(表面に近い部分)で停止している。ニッケル層の厚さは場所によってやや不均一であるが、元来高い耐SCCをもっているため、手前で停止し炭素鋼までは到達していない。しかし、この部分の表面にも激しい赤錆が見られる。これは、Fig.2に示すように、溶着金属やボンド(溶着金属と母材界面)ではニッケル層が壊れ(溶融による不連続化や希釈、この部分で発生したSCCが基材まで到達するからである。SCC内部は赤錆(Fe_2O_3)で満たされ、これが誘起する応力のため(wedge action)極めて複雑な横方向伝播を示し、赤錆は溶接部約200mm幅にわたって見られる。また、横方向SCCのためクラッド316L層が一部欠落した所もあった。なお、採取サンプルでは既にSCCが伝播し、溶接残留応力はほとんど解放されたと考えられるので残留応力測定は行っていないが、溶接のままではSCCを発生させるに十分な引張り残留応力が存在していることを示している。この解析から、SCCに伴う発錆は、界面ニッケル層が損傷された部分で発生した割れが基材炭素鋼に達することによって起こることが判った。この現象はプラント制作時の溶接だけでなく、電縫部でも起こりうるが、溶接部の残留応力を圧縮応力に変換しておけば避けられる。

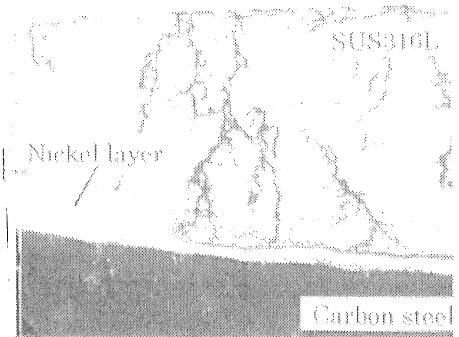


Fig.1 Transverse section of clad pipe suffered SCC after 13 years service

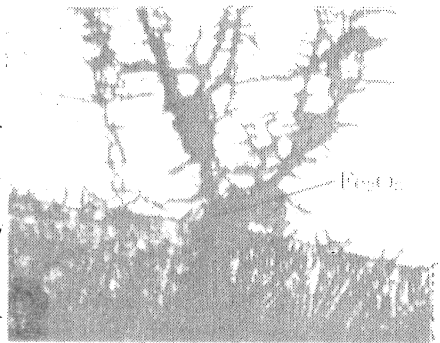


Fig.2 SCC propagated to the steel and caused severe rusting

4. 残留応力測定法の自動化

残留応力の深さ方向分布は、修正 Kelsy 法¹⁾に基づいて計算する。穿孔(hole drilling)によって解放される表面歪から残留応力を自動的に求めるコンピュータシステムを構築した。修正 Kelsy 法では、式(1),(2)によって深さ z における残留応力 σ_L 、 σ_T を計算する。

$$\sigma_L = \frac{E}{K_1^2 - \nu^2 K_2^2} \left[K_1 \frac{d\varepsilon_L}{dz} + \nu K_2 \frac{d\varepsilon_T}{dz} \right] \quad (1)$$

$$\sigma_T = \frac{E}{K_1^2 - \nu^2 K_2^2} \left[K_1 \frac{d\varepsilon_T}{dz} + \nu K_2 \frac{d\varepsilon_L}{dz} \right] \quad (2)$$

ここで、 K_1 、 K_2 は材料によって決まる深さ z の関数で、オーステナイト系ステンレス鋼については(3),(4)式で表される¹⁾。

$$K_1 = -2.4z - 0.18 \quad (3)$$

$$K_2 = -3.3z - 0.4 \quad (4)$$

すなわち、穿孔によって解放された歪 ε_T (溶接の場合、ビードと平行方向) と ε_L (ビード

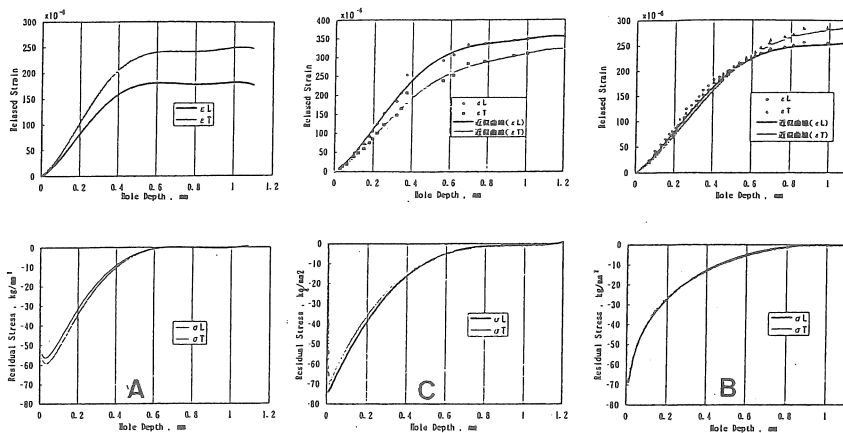


Fig. 4 Released strains (the upper row) and profile of residual stresses along depth for shot peened SUS 316 plate. A: air pressure 4 atom for 3 seconds peening, B: 6 atom for 3 s and C: 6 atom for 11 s.

Fig. 4は、空気圧とピーニング時間を変えた時の深さ方向残留応力分布である。A、Bは、約3秒間のピーニングで噴射圧による違いを示す。噴射圧の高い方（B）が圧縮応力はやや大きくなっているが、さほど大きな違いはないと考えられる。Cは噴射圧6気圧で、11秒間ピーニングしたものであるが残留応力は -75kgf/mm^2 でピーニング条件による大きな変化は見られない。これらのことから、ジルコニアシット材でも、鋳鋼ショット材と同じピーニング条件で十分な圧縮応力が得られることが判った。ショットピーニングでは表面下約0.6mmにSCCを防止するに十分な圧縮応力を残留させることが出来る。

鋳鋼ショット（価格的にはジルコニアショットの1/10）を用いたピーニング処理では、破片のembeddingによって発錆することがあるが、ジルコニアショット材ではこのようなことは起こらず製塩装置に使用出来る。なお、最大表面荒さは $30\mu\text{m}$ で、鋳鋼ショット材を用いた場合と大きな違いはない。しかし、ショットピーニングでは、ボンドのような不均一形状部（凹部）の応力改善が十分でなく、製塩装置で最も重要なクラッド鋼溶接部のSCCが完全には防止できない危惧がある。

5.2 クラッド材 (As-received) の残留応力

クラッド材はバフ#120仕上げで供給されているが、その残留応力は、Fig.5に示す様に、表面では小さな圧縮となっていた。なお、 σ_T は研磨条痕方向、 σ_L は条痕と直行方向である。 σ_T が表面下で引

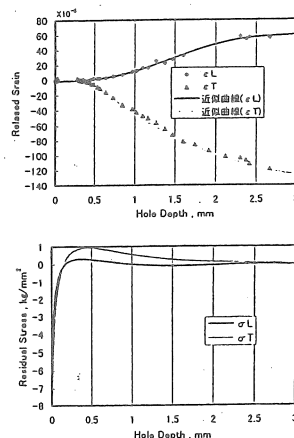


Fig. 5 Released strains and residual stresses of as-received clad steel

張りになっているが、この程度の残留応力では SCC は発生しないはずで(塩化物 SCC の下限界応力³⁾は約 10kgf/mm²)、
1 2 0 バフ仕上げの効果があるものと思われる。

5.3 ショットピーニング処理クラッド鋼の残留応力

空気圧 6 気圧で 20 秒ピーニング処理したクラッド鋼の残留応力は、Fig.6 に示す様に約 100kgf/mm² もの圧縮になる。

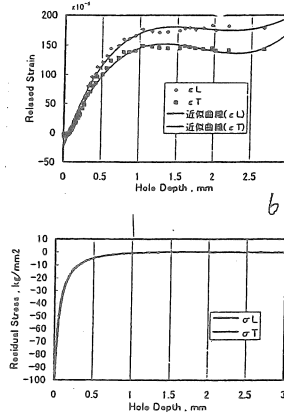


Fig. 6 Released strains and residual stress distribution of shot peened clad steel

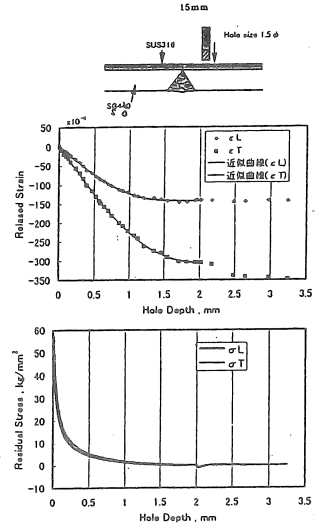


Fig.7 Released strains and residual stress distribution of butt-welded clad steel

316L/SS 界面 (Hole depth 2mm 近傍) で解放歪の勾配が変化しており、残留応力も界面でやや特異な分布を示すこ

とが予見されるが、表面層の応力測定に主眼をおいた関数近似 (6 次線形近似) をした。界面における応力不連続性については今後検討する。

6. 突合わせ溶接クラッド鋼の残留応力

100mmx100mm のクラッド鋼を突合わせ溶接したのち残留応力を測定した。開先は Y 開先で、S316L 側が裏波になるように 4 パス 3 層溶接した。溶着金属中心から 15mm (ボンドから 6mm) の位置に 3 方向ロゼットゲージを接着し、SUS316L 側から穿孔し残留応力を測定した。Fig.7 は、解放歪と深さ方向残留応力分布である。

溶接したままでは、50kgf/mm² 近い引張り残留応力が存在しており、SCC の発生は必須である。なお、316L/炭素鋼界面近傍で ε_T が不連続になっているが、界面では圧縮応力になっている可能性がある。

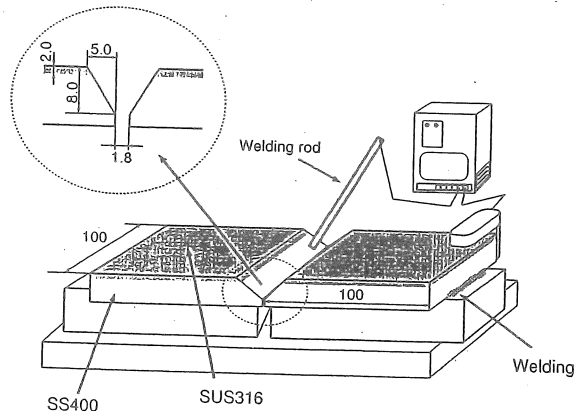


Fig. 8 Butt-welding of end-edge constrained clad steel plates

7. 溶接後水冷(PWC)法による残留応力の制御

溶接法を Fig. 8 に示す。この

実験では、拘束の大きな実際の溶接構造物を想定し、両端を溶接拘束した後、突合せ溶接を行った。開先はY形状で SUS316L 側を余盛りとした。溶接は直径 3.2mm の被覆溶接棒(WEL308)で、4パス3層溶接とした。溶接終了約4分後に水冷をしたが、水冷開始時の表面温度は約 200C 程度である。

溶接 HAZ 域の残留応力測定では、主方向を決める必要がある。そこで、溶着金属中心から 15 mm の位置に3方向ロゼットゲージを接着し、 ϵ_a (ビードと直行方向)、 ϵ_b (ビードと平行方向)、 ϵ_c (ビードと 45° 方向) を測定した。この歪から、Fig. 9 に示す方法で主方向を決定した。Mhor の応力円で主方向を示す角度 θ は ϵ_a 方向から 34 度で、実際の試験片では $\theta/2=17$ 度となる。すなわち、主応力方向は、ビードに対してわずか 17 度程度傾いた方向で、実際に観察される SCC 伝播方向 (主応力に直交方向) とほぼ一致する。主歪 ϵ_1 、 ϵ_2 を求めると Fig. 10-A, B のようになる。

解放歪は、突合わせ管に関する既往の結果³⁾から予想したものよりかなり異なった結果になった。 ϵ_1 はビードと直行方向の解放歪、 ϵ_2 はビード方向の解放歪であるが、 ϵ_1 が圧縮となった。その結果、残留応力 σ_1 は小さな値ではあるが表面で引張り、 σ_2 は -15 ~ -28kgf/mm² の圧縮応力となった。なお、同じ試験片の測定場所 B では、両方向とも圧縮応力になった。沸騰 42%MgCl₂ 水溶液による SCC 試験を行ったが、

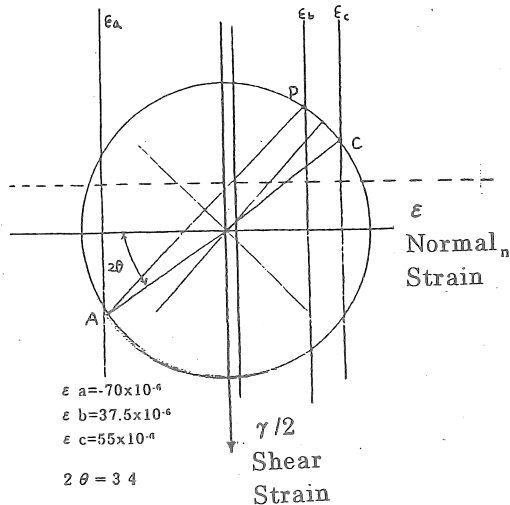


Fig. 9 Mohr's stress circle for determining the principle strain direction for butt-welded clad steel

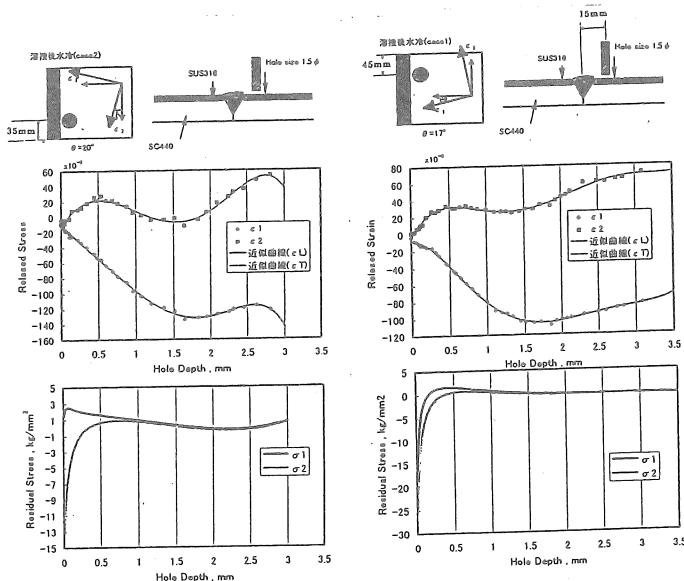


Fig.10 Released strains (the upper) and residual stresses of but-welded clad-plate treated by the Post Weld Cooling.

この処理を受けた溶接材では 150 時間後も SCC は発生しなかった。また、断面硬度を測定したが、炭素鋼の硬度はほとんど変化しておらず、焼き入れによる硬化を心配する必要はない。溶接後水冷法は、クラッド鋼にも十分な圧縮応力を付与することができ、SCC 防止工法、特にボンド部の SCC 防止対策として効果があることが実証できた。

8. 結論

製塩プラントで問題となっているステンレスクラッド鋼溶接部の塩化物応力腐食割れの実体を調査すると共に、これを防止するための応力制御工法の効果を実証した。得られた結果は以下のように要約される。

- 1) 多重効用缶循環配管から採取されたサンプルの解析から次のことが判った、ボンド部で発生した SCC は、界面ニッケル層が損傷しているため、基材炭素鋼まで伝播し、激しい発錆と wedge action による横方向伝播を示す。界面ニッケル層が健全な所では SCC はニッケル層の手前（表面側）で停止する。
- 2) ジルコニアショットを用いるニューマ式ピーニングによって SCC を防止するに十分な圧縮応力を残留できる。ジルコニアショット材を用いれば、ショット材の破損がなく、清浄な作業環境と処理表面を作ることが出来る。ピーニング処理材の表面荒さは研磨材より大きいのが、塩付着防止機能があれば実用出来る可能性がある。しかし、隅肉溶接やボンド部など幾何学的に不連続部分の残留応力を制御するには限界がある。
- 3) 溶接後水冷法は溶接クラッド鋼に対しても適用でき、圧縮応力によって SCC を防止出来る。As-weld 材の HAZ 域に存在する 50kgf/mm^2 近い引張り応力は、溶接後水冷法によって圧縮応力に転換でき、実験室試験では SCC は発生しなかった。水冷開始温度を適切に選べば、比較的大型配管や缶にも適用できる。

9. 今後の課題

1. 実製塩装置サンプルの解析

実装置から採取されたサンプル解析は、SCC はもとより、溶接部で経験される色々な腐食損傷の発生メカニズムや防止対策を考える上で貴重な情報を与えてくれる。今後、事故サンプルの採取と解析を行い腐食損傷の実体を明らかにするとともに、効果的損傷防止対策の開発を行う。

2. SCC 防止工法に関する次の問題の解明

- 1) クラッド界面に見られる高ニッケル層の役割—化学組成と残留応力分布
- 2) 溶接後水冷法における水冷開始温度と残留応力の関係の定量化
- 3) 大型缶の溶接におけるヒートガードペストの効果

3. 表面波（ラム波、レイリー波）を用いたクラッドステンレスの SCC や delamination 初期過程の外面からの検出

謝辞

SCC サンプルは、赤穂海水株式会社殿の協力によって大型装置から採取され提供された。貴重なサンプルの提供に御理解と御協力、データ発表の許諾を快くお与え下さいました赤穂海水株式会社殿に感謝する。

引用文献

- 1) 竹本幹男、防食技術 ; 30、(1981)203
- 2) M.Takemoto ,T.Shinohara and M.Shirai ; Proc. First Int. Conf. Shot Peening. Pergamon Press (1981), p.521
- 3) 竹本幹男、材料科学 ; 19,(1982)156 及び 高圧ガス、20,(1983) 415
- 4) 竹本幹男、篠原孝順、白井正博 ; 防食技術, 32,(1983) 83, 及び Corrosion /82,Paper No. 185,(1982) , NACE

Analysis of Residual Stresses in Stainless Steel Clad Piping used in Salt Plant and Methodology for Reducing the Tensile Residual Stress

Mikio Takemoto and Hiroaki Suzuki
Faculty of Science and Engineering
Aoyama Gakuin University

Summary

To understand and mitigate the chloride stress corrosion cracking (SCC) in austenitic stainless steel clad on the carbon steel (abbreviated as stainless-clad steel), three major researches were attempted. These are the analysis of cracked stainless-clad steel in a process plant, measurement of residual stresses in but-welded clad plates and development of two counter measures to combat SCC.

Analysis of cracked clad steel revealed that SCC was caused by the mutual action of chloride ion and higher tensile residual stresses induced by cladding and in-site welding operation. Most SCC was found to top its propagation just before the nickel layer inserted between the stainless steel and carbon steel. However, SCC at around the weld bond penetrated to the carbon steel due to the destruction of thin nickel layer, and resulted in severe rusting (Fe_2O_3). To combat SCC, we developed two methods to convert the tensile residual stresses to compressive ones, and measured the residual stresses using the hole drilling method (or the modified Kelsy method developed). Pneumatic shot peening of tough zirconia beads ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) was found to be promising in its clean operation and resulting higher compressive residual stresses than -60 kgf/mm^2 . Both the SCC and rusting over the flat surface were completely mitigated by this method. Second counter measure to mitigate the SCC at weld bond is the post weld cooling (PWC) in which stainless surface was cooled by tap water at an appropriate moment after the welding. It was experimentally demonstrated for a butt-welded clad plates that the welding-induced tensile residual stresses was converted to compressive residual stresses. PWC-treated weldment was demonstrated to be free from any SCC, and could be used as a countermeasure to SCC in stainless steel clad equipment.