

9710 製塩装置用クラッド材の溶接部腐食損傷の調査・解明と防止法に対する提言

助成研究者：竹本 幹男 (青山学院大学 理工学部)

共同研究者：長 秀雄 (青山学院大学 理工学部)

製塩装置で使用されている各種クラッド鋼の溶接部で発生する応力腐食割れ(SCC)や異常腐食の実体調査と、実験室試験による機構の解明、機構に基づいた損傷防止を目的とする。ハステロイクラッド鋼溶接部の異常腐食のサンプルの採取と解析、ステンレス鋳鋼品の SCC の解析を展開中であるが、本報告では、平行して行ってきたオーステナイトステンレス(SUS 316L)クラッド鋼溶接部の塩化物応力腐食割れの機構の検討結果について報告する。クラッド鋼の塩化物 SCC は、溶接部引張り残留応力によるが、板表面に沿う割れ(水平方向割れ)が進展し、ステンレス鋼が表面から脱落することである。ステンレス鋼の脱落は、“異物の混入”という食品プラントでは重大な問題であるが、メカニズムは未解明であった。

そこで、孔穴法を用いてクラッドステンレス層の板厚方向の残留応力を実測するとともに、突合わせ溶接クラッド鋼の塩化物 SCC 試験中の Acoustic Emission (AE, 厳密には弾性波の励起する面外変位)をモニターし、原波形解析によって損傷進展様式を検討した。その結果、クラッド層には、溶接材の表面残留応力ほど大きくはないものの、水平方向塩化物 SCC を発生させるほどの引張り応力(10kgf/mm²)が残留していることがわかった。また、仮定した劈開型破壊源の AE 源波形 Ab_j (A は面積、 b_j は変位の食い違いベクトル)を解析的応答関数 T_{ij} (第二種グリーン関数)で畳込み積分して面外変位を計算し、変位型センサーで計測した面外変位と比較することによって波面法線方向ベクトル n_i を決定した。SCC 試験中には、多くの AE が検出され、

(1) 活性経路アノード溶解型 (Active Path Corrosion, APC-SCC)では説明できない高速破壊が塩化物 SCC に関与していること、(2) SCC は縦割れ(板厚方向の割れ)として発生・伝播したのち、横割れにつながることを明らかにした。横割れによる AE が検出される頃から錆による腐食液の濁りが発生したことから、基材炭素鋼まで進展した縦割れ SCC は、錆を発生させながら、水平方向割れとしてさらに伝播するとい現象が起こっている可能性を明らかにした。

9710 製塩装置用クラッド材の溶接部腐食損傷の調査・解明と防止法に対する提言

助成研究者：竹本 幹男 (青山学院大学 理工学部)

共同研究者：長 秀雄 (青山学院大学 理工学部)

1. 研究目的

製塩装置で使用されている各種クラッド鋼の溶接部で発生する応力腐食割れ(SCC)や異常腐食の実体調査と、実験室試験による機構の解明、機構に基づいた損傷防止を目的とする。本年度の研究では、ハステロイクラッド鋼溶接部の異常腐食のサンプルの採取と解析、ステンレス鋳鋼品の SCC の解析を展開中であるが、これらの結果については別の機会に報告する。本報告では、これらの研究と平行して行ってきたオーステナイトステンレス(SUS 316L)クラッド鋼溶接部の塩化物応力腐食割れの機構の検討結果について報告する。この事例については、昨年度の研究助成(No.9604 および文献¹⁾)によって事故解析と、ショットピーニング及び溶接後水冷法による防止対策を提案した。塩化物 SCC は、突合せ溶接部の引張り残留応力による SCC であるが、メカニズムについては未解明な点も残されていた。すなわち、SCC が発生した部分で、板表面に沿う割れ(水平方向割れ)が進展し、ステンレス鋼が表面から脱落することである。ステンレス鋼の脱落は、“異物の混入”という食品プラントでは重大な問題であるが、なぜこのような現象がかなりの規模にわたって起こるのかは未解明であった。SCC 内部には、基材炭素鋼の腐食による硬い錆が観察されることから、錆が誘発した引張り応力によって剥離が発生すると考えた。一方、実験室再現試験では、比較的短い試験時間にも構わず、SCC が発生した部分の表面層が錆層を生成することなく脱落した。この種の現象は、筆者の経験からしても初めてのことであった。

そこで、本年度はステンレスクラッド鋼の板厚方向の残留応力を実測するとともに、SCC 試験中の Acoustic Emission (AE, 厳密には弾性波の励起する面外変位)をモニターし、原波形解析によってメカニズムを検討した。その結果、いわゆる活性経路アノード溶解型 (Active Path Corrosion, APC-SCC)では説明できない高速破壊が、塩化物 SCC に関与していること、SCC は縦割れとして発生・伝播したのち、横割れにつながることを明らかにした。横割れによる AE が検出される頃から錆による腐食液の濁りが発生し、現場で経験される事例に近い現象が起こっている可能性を明らかにした。

2. ステンレスクラッド鋼の板厚方向残留応力の測定

試験片には、1996 年度に使用したものと同一熱間圧延 SUS316L クラッド鋼を使用した。厚さ 8 mm の SS400 に、薄いニッケル箔を挟んで SUS316L を熱間圧延クラッドしたものである。この様な薄いクラッド層の板厚方向残留応力を測定する確立された方法はない。そこで前報と同じ様に (図 1)、クラッド鋼断面のステンレス層に直径 1.5 mm のエンドミル孔穴による 2 方向の解放ひずみを専用のストレングージで測定し、修正 Kelsy 法で深さ方向 (この場合の深さ方向は、表面と平行)の残留応力を測定した。エンドミル直径が大きいため、ステンレス/基材鋼界面より 0.5 mm 表面の位置に孔穴した。当然のことながら、ひずみは拘束の少ない自由表面側に解放されるので基材炭素鋼上に貼付したストレングージのひずみは小さく計測されるという問題がある。

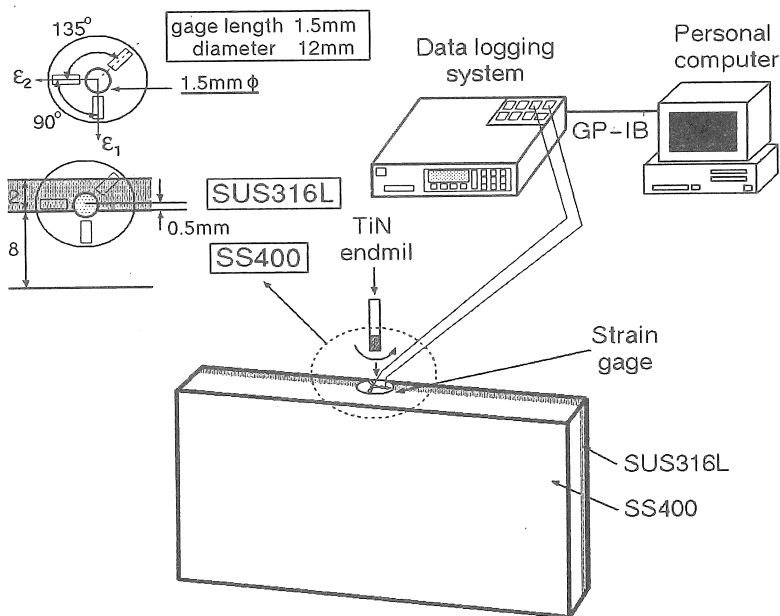


図 1 修正 Kelsy 法による残留応力の深さ方向分布測定法

図 2 は、熱間圧延クラッド鋼の解放ひずみと残留応力である。解放ひずみは、板厚方向 (ϵ_1)、表面方向 (ϵ_2)とも圧縮になっている。一方、参考のために測定した爆着クラッド鋼 (8mm 厚さ SUS 316L/145mm 厚さ A266Cl.4 鋼) では圧縮になっていた。前報と同じ解析法は適用できないが、解放ひずみは圧縮になっており、熱間圧延クラッド層には引張り残留応力が存在していたことを示唆している。修正 Kelsy 法による残留応力 σ_1 は表面で 23 kgf/mm²にも達している。

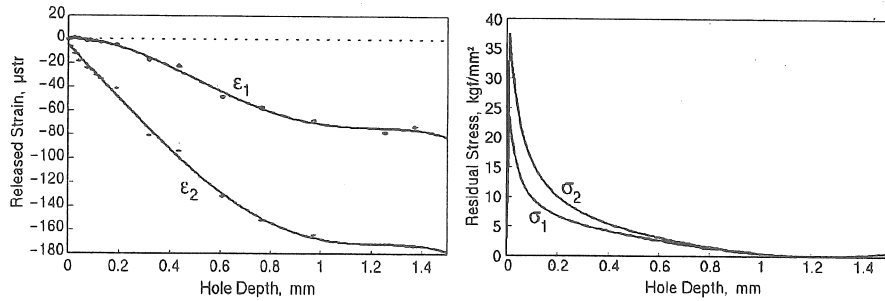


図2 熱間圧延クラッド鋼の解放ひずみと残留応力

いま、孔穴深さ 2.5 mm ですべてのひずみが解放されたと仮定して、(1)式から残留応力を推定すると、 $\sigma_1 = 4 \text{ kgf/mm}^2$ となる。

$$\sigma_1 = -E(\varepsilon_2 + \nu \varepsilon_1) / (1 - \nu^2) \quad (1)$$

基材上で測定した解放ひずみは、実際に解放されたひずみよりかなり小さいであろうから、実際の残留応力は数倍としてよかろう。すなわち、板厚方向の残留応力は、塩化物 SCC の下限界応力 10 kgf/mm^2 程度かそれよりも大きいと考えてよかろう。この事実は、昨年度の実験室再現試験で、錆の発生を伴うことなくクラッド層が表面より剥離したことを説明できる。一方、実プラントで観察された基材炭素鋼の腐食によって生成する硬い錆は、それによる引張り応力が残留応力に加算されるため、横割れを加速する効果をもつ。

3. クラッドステンレス鋼の塩化物 SCC のメカニズム

ステンレス鋼の塩化物 SCC については膨大な研究がなされてきたが、そのメカニズムは未解明のままである。活性経路に沿うアノード溶解（いわゆる Active path corrosion, APC-SCC）によって割れが発生・伝播すると考えられてきたが、それを裏付ける実験的データがない。また、亀裂先端で起こるであろう 1A/cm^2 程度のアノード電流密度で、現場で観察される様な早い損傷が説明できるかと言った問題は全く未解決のままである。

クラッド鋼では、溶接部の引張り残留応力によって板厚方向の SCC が伝播するが、やがて表面と平行方向の SCC によって、クラッドステンレス鋼が剥離・脱落する様になる。この過程が非破壊的に検出できれば、装置の健全性診断にはもちろん、SCC のメカニズムの解明にも大きな貢献をなす。

そこで、弾性波(あるいは Acoustic Emission, AE)の逆解析を行うことによって、SCC のメカニズムの検討を行った。弾性波(実体波)の逆解析システムについては、すでに

報告^{2,3)}したが簡単にその概要をのべる。

半無限等方弾性体の位置 x' 、時間 t' で発生した割れが放出する弾性波よる場所 x 、時間 t における x_1 方向の面外変位 $U_i(x, t)$ は、破壊規模が外部境界に比べて十分小さければ、(2)式で与えられる。

$$U_i(x, t) = T_{ij}(x, t; x', t') * Ab_j(x', t') \quad (2)$$

ここで、 T_{ij} は媒体の第二種応答関数 (Dynamic Green's function or Green's function of the second kind) で、記号*は時間に関する畳込み積分を意味する。 A は亀裂面積、 b_j は開口方向ベクトル (Burger's vector) で、 Ab_j は亀裂体積である。なお、あとの議論では、SCC 亀裂の法線方向が必要になるので、そのベクトルを n で表す。グリーン関数 T_{ij} は、 n, b 及び音源とセンサーの座標が与えられれば解析的に計算することができる。すなわち、(1)式は、もし面外変位 U_i (通常 1/1000 オングストローム) が計測できれば、 T_{ij} で逆畳込み積分することによって、破壊モード (キネマチック) と破壊速度 (キネチックス) が求まることを意味する。しかし、逆畳込み積分では解は発散しやすいので、実際の計算では Ab_j を仮定して計算した U_i が、実測 U_i と一致するように Ab_j (原波形のダイナミックス) を求める。なお、SCC による破壊が、アノード溶解によって進展しているとすれば、AE は検出できないはずである。言い換えれば、AE が検出されれば、SCC のメカニズムそのものを考えなおさなければならぬことを意味している。なお、破壊は、体積 ΔV が ΔTr で生成し、その成長を停止すると考え、(2) 式のステップ関数で近似する

$$dAb_j(x', t')/dt = \Delta V \cdot \sin^4(\pi t/\Delta Tr) \quad (2)$$

図3は、突合せ溶接クラッド鋼の塩化物 SCC 中の AE モニタリング法である。モニタリング装置は、面外変位を計測できる変位型センサー(S9208)#1 及び音源位置評定、縦波放射パターン解析のための小型センサー(PICO)#2,3 の 3 チャンネルで構成されている。座標原点は S9208 センサーの中心とする。突合せ溶接試験片の余盛り側に直径 100mm のガラスセルをシリコングリースで接着し、40wt.%の $MgCl_2$ 溶液を注入し、沸騰ノイズをさけるため 120 °C に温度制御した。

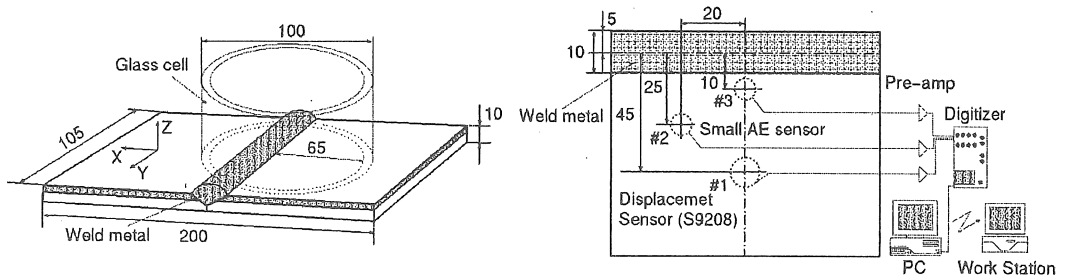


図3 AEモニタリング装置図

はじめに、HAZ 域で縦割れが発生する場合（亀裂法線方向ベクトルとバーガスベクトルは $n_x=1, n_y=n_z=0, b_x=b$ ）と、表面と平行な SCC（水平方向割れ）が発生する場合（亀裂法線方向ベクトルは $n_z=1, n_x=n_y=0, b_x=b$ ）の変位センサー位置での面外変位 U_x をシミュレーションした。なお、縦割れの音源は $x=20\text{ mm}, y=0\text{ mm}, z=9\text{ mm}$ 、水平方向割れの音源は $x=20\text{ mm}, y=0\text{ mm}, z=8\text{ mm}$ とした。なお、破壊モードはいずれもモード I 型劈開破壊で、原波形には縦割れで $\Delta V=8 \times 10^{-15} \text{ m}^3, \Delta Tr=4 \mu\text{s}$ 、水平方向割れで $\Delta V=1 \times 10^{-15} \text{ m}^3, \Delta Tr=5 \mu\text{s}$ を与えた。

図4に示すように、縦割れでは負のポラリティーをもつ初動縦波(P-波)の後に負のポラリティーを持つ横波(S-波)が観察される。一方、水平方向割れでは、負のポラリティーを持つ縦波の後に正のポラリティーを持つ振幅の大きな横波が観察される。すなわち、亀裂の法線方向が変化すると、横波のポラリティーに大きな変化が発生する。なお、モード II 型（せん断型）破壊による縦波のポラリティーは、いわゆる4象限分布（場所によってポラリティーが正負の分布を示す）を持つが、モード I 型破壊による縦波のポラリティーはどこでも同じで、縦波放射パターン分布から破壊モードを推定できる。

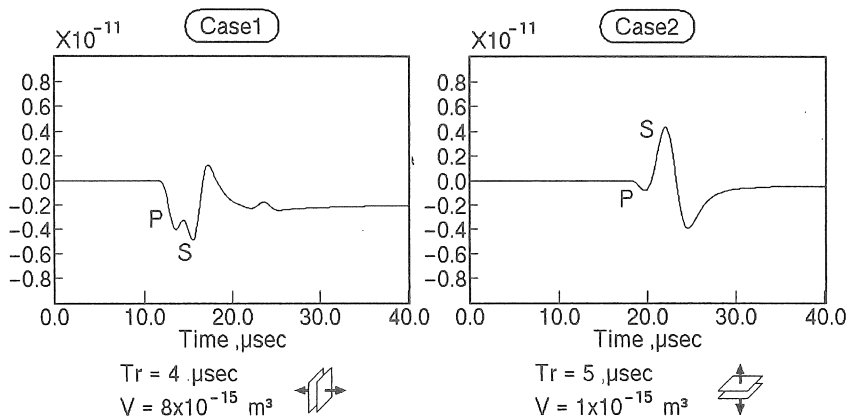


図4 シミュレーション波

そこで、SCC 試験中に AE が検出できるのか否かを第一の目的とした実験を行い、もし検出されればその面外変位や縦波放射パターンから亀裂法線方向ベクトルを推定した。SCC によると思われる AE は、100 時間経過後から観察されはじめた。

図 5 には、100 時間から 120 時間の間に観察された総数 45 個の AE から選んだ波形の一例を示した。

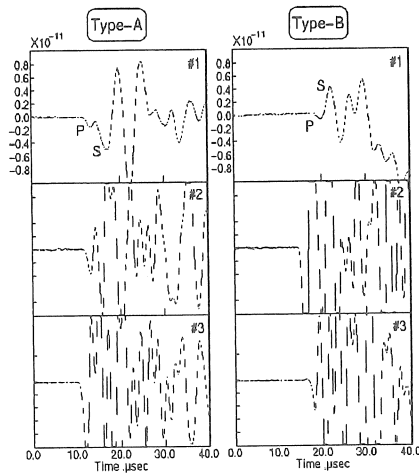


図 5 検出波の一例

Type-A では、負のポラリティーを持つ縦波の後、負のポラリティーを持つ S 波が観察される。この波は、図 4 の case1 に示したように $n_x=1$ の波面法線方向ベクトルを持つ縦割れに相当する。2 個のピコセンサーの縦波ポラリティーは負になっており、モード I 型割れによる AE であることを裏付けている。なお、検出波の遅い時間には、シミュレーション波ではみられないピークが観察されるが、これは反射波（板厚両面からの）によるものである。この種の AE は、107.5 時間 (387 ks) まで観察されたが、図 6 に示すように次第に Type-B の波が多く検出される様になった。Type B の面外変位は、図 4 の case 2、すなわち水平方向割れの発生に対応する変位である。120 時間 (432 ks) 経過後から、腐食溶液が赤錆で濁り始めたことから、SCC は基材炭素鋼に到達して、ケース II 型の SCC が起こり始めたものと考えられる。すなわち、弾性波動の面外変位を計測すれば、異なる破面法線方向ベクトルの割れの発生・伝播を検出する事ができる。

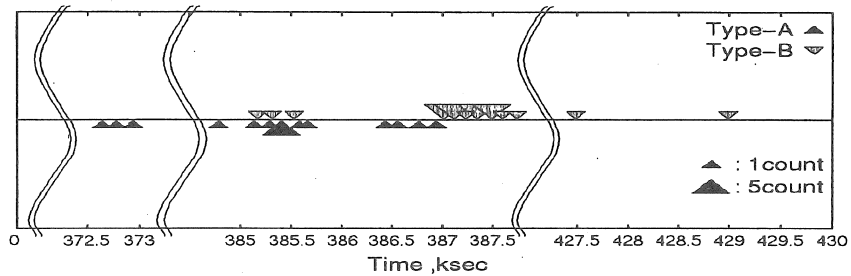


図6 縦割れ(Type A)と横割れ(Type B)による AE の発生

初動縦波の立下がり速度は、破壊の発生速度を反映するが、推定破壊速度は $4\sim 5\ \mu\text{s}$ 程度である。この速度は、高強度鋼の遅れ破壊 ($< 0.6\ \mu\text{s}$) に比べればかなり遅いが、 $1\text{A}/\text{cm}^2$ のアノード電流密度によるアノード溶解で説明される様な遅い速度でもない。

4. 結論

クラッドステンレス鋼で観察され、食品製造プラントでは極めて深刻な問題である、表面と平行方向に伝播する SCC の原因を、断面残留応力測定と AE モニタリングで検討した。

修正 Kelsy 法で測定した板厚方向残留応力は引張りで、それ自身で塩化物 SCC を起こすことができるほどの大きさであることがわかった。突合せ溶接クラッド鋼の塩化物 SCC 中の AE(面外変位)を計測したところ、SCC の発生・伝播に対応する AE 信号を検出した。AE 原波形解析を行えば、縦波と横波面外変位成分から破壊モードを判定できることを明らかにした。100 時間後に検出されはじめた AE の波形は、ピード方向に波面法線方向ベクトルを持つ縦割れとよく一致し、約 107.5 時間まで検出された。その後、法線方向ベクトルが表面方向の横割れによる AE が検出され始めた。この種の AE が観察されてしばらくすると、基材鋼からの錆によって溶液 (40 wt.% MgCl_2) が赤く変色し始めた。

引用文献

- 1) 竹本ほか、日本海水学会誌、52(1998)98-106
- 2) 竹本ほか、材料と環境、43(1994) 570-579
- 3) 林ほか、材料と環境、40-7(1991)478-586

No. 9710

Case and Mechanistic Study of Corrosion Problems in clad- and welded-members in Salt Producing Plant

Mikio Takemoto and Hideo Cho
Faculty of Science and Engineering
Aoyama Gakuin University

Summary

In this research, we measured transverse residual stresses and studied the mechanism of stress corrosion cracking of austenitic stainless steel (AISI 316L) clad on carbon steel which suffered chloride-SCC in salt producing plants. Characteristic features of chloride-SCC in clad stainless steel is the crack propagation in the direction parallel to the surface (horizontal crack) and the resultant falling-out of stainless layer. The falling-out of stainless flakes is the serious problem in a food producing plant. The mechanism of such SCC failure were studied from AE source simulation during SCC test of butt-welded clad steels.

We first measured the residual stress in clad stainless layer in the direction of plate thickness using the modified Kelsey method. The residual stress is estimated to be tensile, possibly with sufficient magnitude to cause chloride-SCC by itself.

Next we monitored AE signals during chloride-SCC of butt-welded clad stainless steel (1.6 mm thick AISI316L/ 8 mm thick SS400 substrate) using three channel AE monitoring system. One channel of displacement sensitive sensor measured the out-of-plane displacement of the longitudinal (P-) and shear (S-) waves, and the two channels of small size sensors the polarity of the P-wave. A number of AE signals were monitored from 372 ks exposure. AE events till 387 ks matched the out-of-plane displacement due to cleavage-type fracture with crack normal directing to the weld bead. From 387 ks, we monitored AE events with similar waveform that simulated to cleavage-type fracture with crack normal directing to surface. It was demonstrated that onset and propagation behavior of SCC could be monitored by AE source simulation.