
表面軟化二層クラッド鋼板のLPGタンクへの適用

Application of Surface-Softened Two-Layer Clad Steel Plates to LPG Tank

山根 康義(Yasuyoshi Yamane) 奥村 健人(Taketo Okumura) 三代 祐嗣(Yuji Mishiro) 相馬 冬樹(Fuyuki Soma) 西山 昇(Noboru Nishiyama) 志賀 千晃(Chiaki Shiga)

要旨：

耐硫化物応力腐食割れ(SSC)鋼として、60kgf/mm²級高張力鋼の表面に軟鋼をもつ表面軟化二層クラッド鋼を鋳込圧延および肉盛圧延の両製造法で製造した。同鋼の耐SSC性を実験室で調査するとともに、同鋼製LPGタンクを当社に製造設置し、施工条件と諸特性、とくに耐SSC性を調べた結果、次のことが明らかになった。(1)クラッド鋼の耐SSC性は製造方法、軟鋼層厚さに関係なく良好である。(2)これは、合せ材の軟鋼が母板高張力鋼において水素脆化割れの核となる活性経路割れ(APC)の発生を抑制することになる。(3)2年間稼働後の解放検査では実機タンクには欠陥は皆無であった。(4)施工に伴う諸特性はいずれの製造方法の場合も良好であった。

Synopsis：

The present paper describes the records of fabrication and field SSC (sulfide stress corrosion cracking) tests of a 10-t LPG spherical tank made of surface-softened, two layer (HT60+ mild steel) clad steel plates constructed at Chiba Works together with the results of laboratory SSC tests. All the ER (enshrouding roll) and WR (welding roll) clad steels studied have excellent resistance to SSC, regardless of the thickness of the mild steel layer, and also no difference is found in properties between ER and WR clad steel plates. The mild steel layer is not susceptible to either active path corrosion nor hydrogen embrittlement. Therefore, clad steel rarely have stress concentrating notches that work as SSC initiation sites, and this is the reason why clad steels have such excellent resistance to SSC. No cracking is observed by the in-service inspection of the experimental tank which has been maintained in actual operating conditions for two years.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

Application of Surface-Softened Two-Layer Clad Steel Plates to LPG Tank



山根 康義
Yasuyoshi Yamane
鉄鋼研究所 鋼材研究
部強度接合研究室



奥村 健人
Taketo Okumura
水島製鉄所 企画部企
画室 主査(課長)



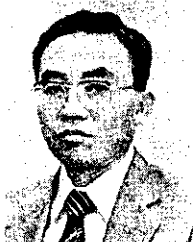
三代 祐嗣
Yuji Mishiro
水島製鉄所 管理部厚
板鍛造管理室 主査(掛
長)



相馬 冬樹
Fuyuki Soma
千葉製鉄所 エネルギ
ー部動力課 主任部員
(掛長)



西山 昇
Noboru Nishiyama
鉄鋼技術本部 鋼材技
術部 主査(部長)



志賀 千晃
Chiaki Shiga
鉄鋼研究所 鋼材研究
部強度接合研究室 室
長(部長)・工博

1 緒 言

LPG 貯蔵タンクは主として鋼材の使用量や溶接量の低減等の経済性の面から引張強さ 60 kgf/mm² 級高張力 (HT60) 鋼が使用されている。ところが 1962 年頃、HT60 鋼製球形タンクに、内容物に微量混入する硫化水素 (H₂S) に起因する応力腐食割れ (sulfide stress corrosion cracking; SSC) による事故^{1,2)} が発生して以来、その防止のためタンクの材料ならびに LPG の精製技術の両面から技術改良がなされてきた。まず材料面では、SSC 感受性は硬さと合金元素の一つである Ni の影響を受け、前者については溶接熱影響部 (HAZ) を含め約 HV 250 以下、後者については Ni 無添加とすることが重要であること³⁻⁷⁾ が明らかになった。したがって最近の HT60 鋼は、HAZ の最高硬さ Hv 250 以下の達成は困難であるが、極力、低値をねらって炭素当量 (C_{eq}) を低め、Ni を無添加としたものが主流⁸⁾ となっている。またこれに伴う溶接材料も開発されている^{1,9)}。一方、LPG の精製技術面では、その著しい進歩により、

要旨

耐硫化物応力腐食割れ (SSC) 鋼として、60 kgf/mm² 級高張力鋼の表面に軟鋼をもつ表面軟化二層クラッド鋼を鋳込圧延および肉盛圧延の両製造法で製造した。同鋼の耐 SSC 性を実験室で調査するとともに、同鋼製 LPG タンクを当社に製造設置し、施工条件と諸特性、とくに耐 SSC 性を調べた結果、次のことが明らかになった。(1) クラッド鋼の耐 SSC 性は製造方法、軟鋼層厚さに関係なく良好である。(2) これは、合せ材の軟鋼が母板高張力鋼において水素脆化割れの核となる活性経路割れ (APC) の発生を抑制することによる。(3) 2 年間稼働後の開放検査では実機タンクには欠陥は皆無であった。(4) 施工に伴う諸特性はいずれの製造方法の場合も良好であった。

Synopsis:

The present paper describes the records of fabrication and field SSC (sulfide stress corrosion cracking) tests of a 10-t LPG spherical tank made of surface-softened, two layer (HT60+mild steel) clad steel plates constructed at Chiba Works together with the results of laboratory SSC tests. All the ER (enshring roll) and WR (welding roll) clad steels studied have excellent resistance to SSC, regardless of the thickness of the mild steel layer, and also no difference is found in properties between ER and WR clad steel plates. The mild steel layer is not susceptible to either active path corrosion nor hydrogen embrittlement. Therefore, clad steels rarely have stress concentrating notches that work as SSC initiation sites, and this is the reason why clad steels have such excellent resistance to SSC. No cracking is observed by the in-service inspection of the experimental tank which has been maintained in actual operating conditions for two years.

硫黄化合物を H₂S 換算で 100 ppm 以下に抑えることが可能になった^{1,2)}。近年の SSC に起因する事故の激減はタンク材料の適正化以上に、この H₂S 濃度の低下に負うところが大きいと考えられる。換言すれば、H₂S 濃度が 100 ppm 以上の LPG に対しては、材料面からの対策は必ずしも万全とは言えない。

著者らはこのような観点から耐 SSC 鋼の開発研究をさらに進め、HT60 鋼 (母板) の表面に、硬さが低く SSC 感受性の極めて小さい Ni 無添加の軟鋼層 (合せ材) をもつ表面軟化二層クラッド鋼を開発した。本報告では、鋳込圧延および肉盛圧延の 2 種類のプロセスで製造した本クラッド鋼の耐 SSC 性を実験室で調査するとともに、同鋼で当社千葉製鉄所に 10 t LPG 球形タンクを製造設置し、その実機タンクで耐 SSC 性を調査したので、それらの結果について報告する。

* 昭和63年11月2日原稿受付

Table 1 Chemical compositions of steels for SSC test

(wt. %)

	Steels	Position	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	V	C _{eq}	P _{CM}
A	ER* clad	Clad metal (mild steel)	0.04	Tr	0.30	0.015	0.013	—	—	—	0.09	—
		Base metal (HT60)	0.14	0.28	1.35	0.020	0.004	0.33	0.105	0.036	0.41	0.23
B	WR** clad	Clad metal (mild steel)	0.06	Tr	0.27	0.021	0.019	—	—	—	0.11	—
		Base metal (HT60)	0.08	0.30	1.44	0.017	0.004	—	0.148	0.036	0.40	0.18
C	HT60		0.14	0.28	1.35	0.020	0.004	0.33	0.105	0.036	0.41	0.23

*: Enshrouding roll, **: Welding roll

2 実験室 SSC 試験

2.1 試験方法

2.1.1 供試材

実験室 SSC 試験に用いた供試材の化学組成および機械的性質を Table 1 および 2 に示す。これらは鋳込圧延 (ER) および肉盛圧延 (WR) の 2 種類のプロセス⁹⁾によって製造したものである。すなわち A 鋼は Ni 添加の HT60 鋼母板に厚さ 5 mm の軟鋼層をもつ鋳込圧延法によって製造したクラッド鋼である。B 鋼は Ni 無添加の HT60 鋼母板に厚さ 1.5 mm の軟鋼層をもつ肉盛圧延法によって製造したクラッド鋼である。C 鋼は比較材であり、A 鋼の軟鋼層を削除したもので、A 鋼母板と同一の HT60 鋼である。Table 2 に示す機械的性質は軟鋼層を含めた全厚引張試験の結果であり、いずれも HT60 鋼の規格を満足している。なお、A 鋼は耐 SSC 性に及ぼす軟鋼層厚さの影響を調べるため、軟鋼層を段階的に削除し、厚さを変化させて試験に供した。

2.1.2 SSC 試験

HT60 鋼では母材においてはその硬さが HV 250 以下であるので SSC が発生することはない、問題になるのは硬化した HAZ のみであることが一般に知られている^{3,4,6)}。したがって、耐 SSC 性の評価は溶接部について行った。

溶接継手の積層法、溶接条件等の概要を Fig. 1 に、使用した溶接棒の化学組成の代表値を Table 3 に示す。A 鋼の母板部は 60 kgf/mm² 級難吸湿極低水素系溶接棒 KS-86M で、合せ材部は軟鋼用低水素系溶接棒 KS-66 で、B 鋼の母板部は 60 kgf/mm² 級難吸湿極低水素系溶接棒 KSA-86 で、合せ材部は軟鋼用低水素系溶接棒 KS-66L で、C 鋼は KS-86M でそれぞれ溶接した。すなわち、Ni 添加の母板部は Ni 添加の溶接棒で、Ni 無添加の母板部は Ni 無添加の溶接棒で溶接した。また A 鋼の合せ材部は軟鋼層厚さが 1 mm の場合は 1 層溶接、2 および 3 mm の場合は 2 層溶接、4 mm の場合は 3 層溶接を行った。いずれの継手においても入熱は 12 kJ/cm、パス間温度は 125~150°C である。なお、Table 3 には後述の実機タンクの施工で用いた難吸湿溶接棒 KSA-76、極軟鋼ワイヤ KT43 の値も併記した。

SSC 試験片の形状、寸法を Fig. 2 に示す。試験片は溶接止端部の応力集中も付加するため溶接継手部表面を残存させて採取し、この面のみを被試験面とする目的で他の 3 面すべてにエポキシ樹脂コーティングを施した。

SSC 試験は最大載荷能力 8 t、レバー比 1 対 50 の Canti-lever 式定荷重引張試験機を用い、荷重を負荷して行った。H₂S 水溶液は約 50 l の試験液調整容器で調整し、試験片にとり付けたアクリル製腐食セル中を連続して循環させた。容器には試験期間中、N₂ ガスでバランスした所定分圧の H₂S ガスを連続して吹込み、H₂S 濃度を

Table 2 Mechanical properties of clad steels for SSC test

	Steels	Plate thickness (mm)	YS (kgf/mm ²)	TS (kgf/mm ²)	El (%)
A	ER clad	38 (mild steel: 5)	53.4	63.3	23
			52.9	63.0	22
B	WR clad	30 (mild steel: 1.5)	59.0	64.2	20
			58.8	64.2	21

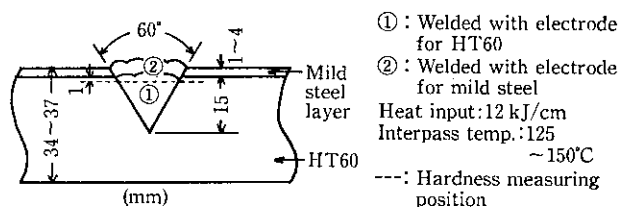
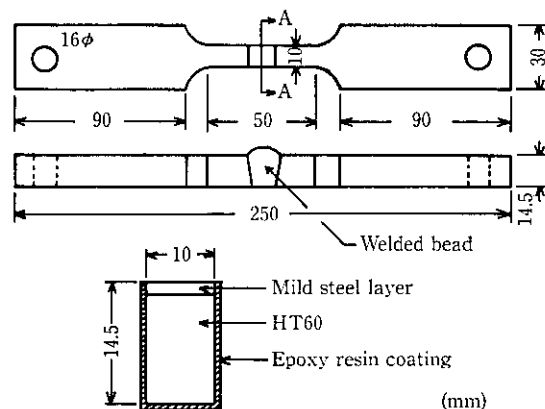


Fig. 1 Typical example of welding conditions

Table 3 Chemical compositions of welding electrodes used for cladding of HT60 steel plate (wt. %)

Electrodes	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Ti
KS-66	0.04	0.52	0.22	0.013	0.006	—	—	—
KS-66L	0.06	0.03	0.45	0.016	0.007	—	—	—
KSA-86	0.07	0.40	1.33	0.013	0.008	—	0.27	0.030
KS-86M	0.05	0.44	0.86	0.014	0.008	2.58	—	—
KSA-76	0.07	0.48	1.40	0.012	0.009	—	—	—
KT-43	0.06	0.02	0.54	0.017	0.013	—	—	—



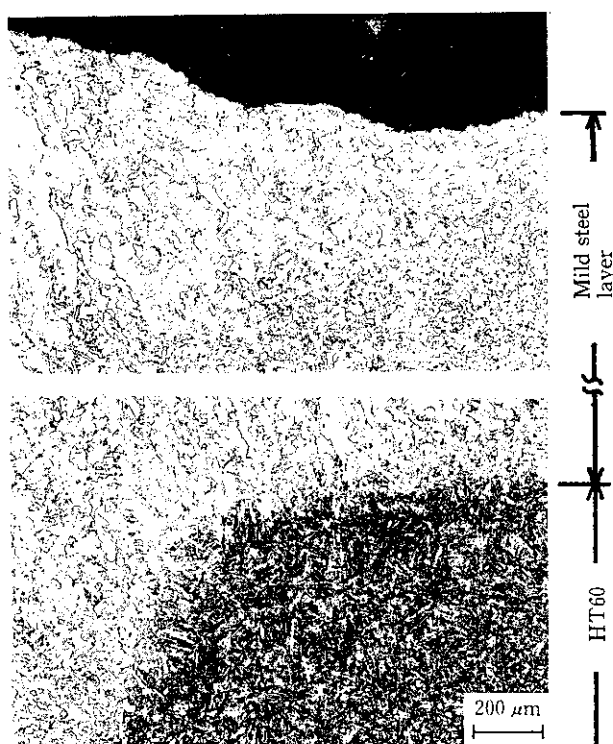
A-A cross section

Fig. 2 Geometry of the SSC test specimen

Table 4 Results of SSC test (500h)

Steels	t_p (mm)	t_m (mm)	σ (kgf/mm ²)	0.5% CH ₃ COOH+ 5% NaCl+ 3 000 ppm H ₂ S (pH=2.8~3.3)		0.5% CH ₃ COOH+ 3 000 ppm H ₂ S (pH=2.8~3.3)		100 ppm H ₂ S (pH=4.0~4.5)		Maximum hardness, HV (10)
				50	45	50	45	50	45	
A	ER clad	38	1	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	300
			2	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	260
			3	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	255
			4	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	235
B	WR clad	30	1.5	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	305
C	HT60	32	—	× ×	× ×	× ×	× ×	× ×	× △	290

t_p : Thickness of plates t_m : Thickness of mild steel layer σ : Stress
 ○: No cracking △: Micro cracking on surface ×: Cracking (failure)



Upper: Surface layer of mild steel
 Lower: Boundary zone between mild steel and HT60

Photo 1 Optical micrograph of clad steel after SSC test [0.5% CH₃COOH+5%NaCl+3 000 ppm H₂S, 50 kgf/mm², 500 h, WR clad(B)]

一定に保持した。試験液の H₂S 濃度は 100 ppm および 3 000 ppm とし、3 000 ppm の場合は pH や Cl⁻ イオンの影響もみるため、0.5% CH₃COOH や 5%NaCl を添加した。負荷応力は 50 および 45 kgf/mm² とし、試験温度は 25±1°C とした。試験時間は、吸収水素量が定常状態に達し、SSC の発生に十分な時間と見なせる 500 h とした。500 h 経過後も破断しない試験片はすべてその溶接部横断面を光学顕微鏡で観察し、割れ発生の有無を詳細に調べた。

2.2 試験結果

SSC 試験結果をまとめて Table 4 に示す。クラッド鋼は、0.5% CH₃COOH および 5%NaCl 添加 3 000 ppm H₂S 水溶液、0.5%CH₃

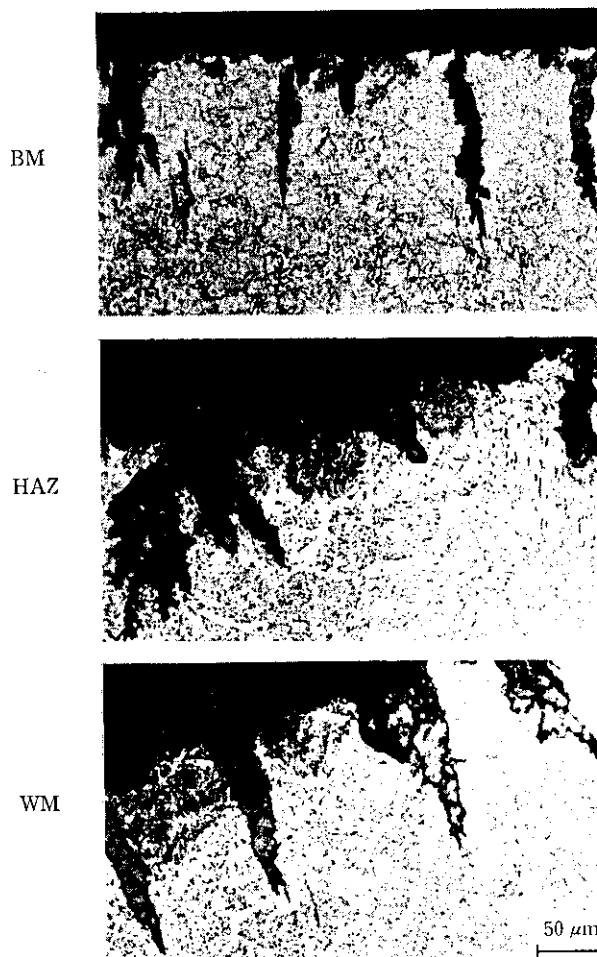


Photo 2 Typical microcracks observed in HT60 steel [100 ppm H₂S, 45 kgf/mm², 500 h, HT60(C)]

COOH 添加 3 000 ppm H₂S 水溶液および 100 ppm H₂S 水溶液中での、負荷応力 50 および 45 kgf/mm² のいずれの条件でも、製造方法や軟鋼層厚さにかかわらずすべて 500 h 以内の破断はみられなかった。試験後の溶接部横断面の光学顕微鏡観察結果の一例を Photo 1 に示す。合せ材、母板とも HAZ 割れは全く認められない。これに対し、比較材の HT60 鋼は 100 ppm H₂S 水溶液、負荷応力 45 kgf/mm² の条件下の 1 本を除き、すべて 500 h 以内の HAZ 破断が観察された。未破断材についても、表面には Photo 2 に示すような割れ

が観察された。

Table 4には、合せ材と母板の界面から母板側へ1mmの位置 (Fig. 1) における硬さ試験で得られた最高硬さの値を併記した。いずれの継手においても最高硬さは終バス側のHAZで認められた。A鋼において最高硬さは軟鋼層の厚いものほど低くなっており、次バスの熱影響による軟化効果が顕著に認められる。軟鋼層4mm材の硬さは実用上SSC発生の臨界硬さとされているHV250⁸⁻⁷⁾以下に抑えられているので、SSCが発生しなかったのは当然と言える。しかし、軟鋼層1~3mm材についても、それらの硬さがHV250を超え、とくに軟鋼層1mm材では約HV300に達しているにもかかわらず、SSCの発生は観察されていない。このことはB鋼においても同様であり、軟鋼層の存在がSSCの発生を抑制していることがわかる。

以上のように表面軟化二層クラッド鋼は実験室SSC試験において良好な耐SSC性を示した。

3 実機SSC試験

実験室データから表面軟化二層クラッド鋼はSSC防止に有効であることが判明したので、同鋼でLPG球形タンクを製造し、実機による耐SSC性の確認を試みた。

3.1 実機タンクの概要

実機タンクの全体図をFig. 3、設計仕様をTable 5、板割り図をFig. 4に示す。実機タンクの設計に当たって下記の点に留意した。

- (1) クラッド鋼の製造プロセスとして鋳込圧延法と肉盛圧延法の2種類を適用して比較した。
- (2) タンクの規模は10tとし、併設した1000t球形タンクとパイプで連結し、赤道近傍までLPG (プロパン) を注入した。その後は1回/月の頻度で、N₂ガスで加圧しLPGを1000t球形タンクに押戻し、新しいLPGを交換供給した。
- (3) タンクを小径にすることにより加工条件を極度に苛酷にして加工性を確認するとともに、残留応力を高め使用中のSSCを起こしやすくした。
- (4) 軟鋼層を1.0~1.6mmとし、実用タンクの腐れ代の下限值に近づけた。
- (5) 溶接金属部の耐SSC性を確認するため、各種の溶接部軟化処理を試みた。

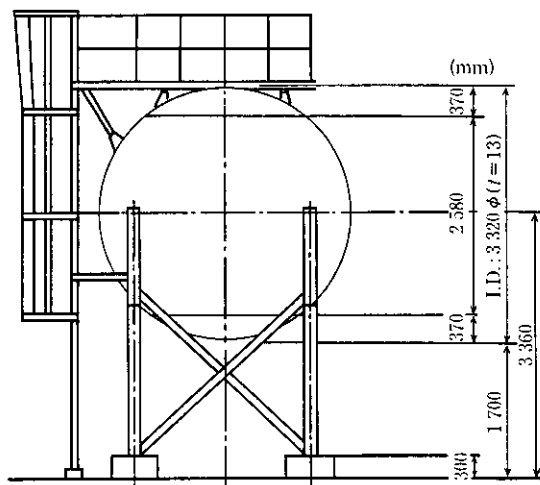


Fig. 3 Appearance of a 10-t spherical LPG tank

Table 5 Design specifications of 10-t LPG tank

Type	All welded spherical tank
Content	LPG (propane)
Capacity	10 t
Geometric volume	19.16 m ³
Inner diameter	3 320 mm
Design pressure	18 kgf/cm ² ·G
Design temperature	0~40°C
Specific gravity { Shell	0.58 (at 40°C)
{ Support	0.64 (at 0°C)
Welded joint efficiency	100%
Corrosion margin	3.0 mm
Hydraulic test pressure	27 kgf/cm ² ·G
Air tight test pressure	18 kgf/cm ² ·G
Earthquake coefficient	0.45
Wind pressure*1	120/√h kgf/m ²
Design code	Regulation of high pressure gas Design specification of steel structure

*1 h: Height of equipment from ground

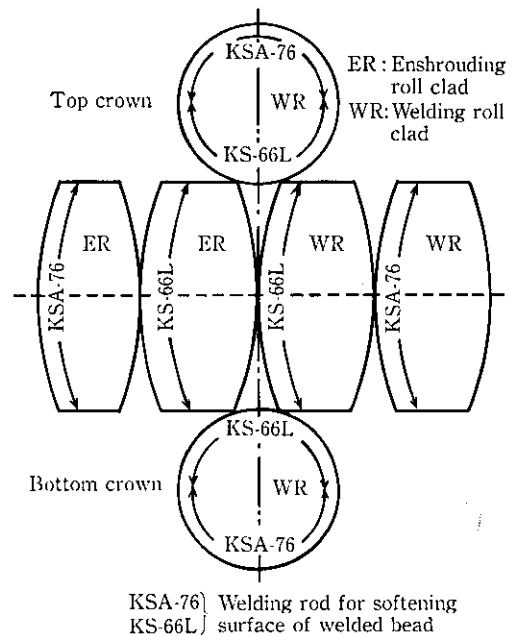


Fig. 4 Unfolding figure of a 10-t spherical LPG tank

- (6) 溶接作業は球殻板相互の溶接はすべて現地溶接とする。したがって溶接姿勢は全姿勢溶接とした。
- (7) トップおよびボトムクラウンはマンホール、ノズル等を取り付けた後、溶接後熱処理 (PWHT) は行わず溶接のままで使用した。

3.2 実機タンクの製造

3.2.1 鋼板の製造

2種類のプロセスで製造した実機タンク用クラッド鋼板の化学組成と機械的性質をTable 6および7に示す。板厚は13mmおよび26mmの2種類とし、前者は球殻部およびクラウン部に、後者はマ

Table 6 Chemical compositions of clad steels for service test

(wt. %)

Steel	Position	C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	V	C _{eq}	P _{CM}
ER clad	Clad metal	0.04	Tr	0.30	0.015	0.013	—	—	—	0.09	—
	Base metal	0.14	0.28	1.35	0.020	0.004	0.33	0.105	0.036	0.41	0.23
WR clad	Clad metal	0.04	Tr	0.22	0.012	0.013	—	—	—	0.08	—
	Base metal	0.14	0.26	1.24	0.017	0.008	—	—	0.038	0.36	0.22

ンホール部にそれぞれ使用した。引張および衝撃試験は軟鋼層を含む全厚試験により行ったが、SPV 50 Q の規格を十分に満足した。合せ材と母板の界面特性は曲げおよびせん断試験で評価した。表曲げ、裏曲げ試験では界面での剝離もなく、良好な曲げ延性を示した。せん断試験ではすべて 30 kgf/mm² 以上と良好であった。軟鋼層の厚さは最小 1.0 mm を確保するため、鋳込圧延法では 1.4 mm、肉盛圧延法では 1.2 mm を目標に製造した。結果はほぼ目標どおりであった。

3.2.2 溶接施工試験

溶接施工試験は特定設備溶接施工法確認試験要領(案)に基づいて実施した。溶接条件および溶接施工試験結果を Table 8 に示す。母板側は KSA-86 で溶接した後、合せ材側の最終層は KS-66L を用い、溶接軟化処理を行った。軟化処理は軟鋼溶接金属の溶け込みを浅くするため小入熱で施工した。これらの継手における引張強さ、V ノッチシャルピー吸収エネルギーはいずれも LPG タンクとして十分な値が得られた。

また、継手の表曲げ、裏曲げ、側曲げ試験ではともに剝離等の異常は発生しなかった。

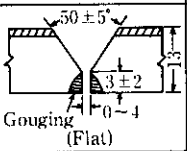
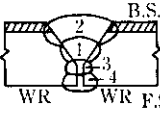
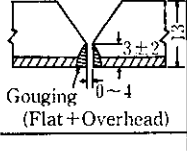
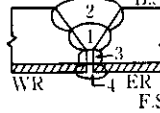
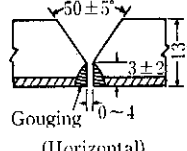
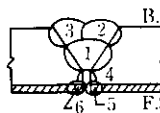
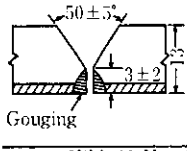
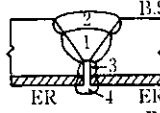
Table 7 Mechanical properties of clad steel plates for service test

Steels	Plate thick. (mm)	Type*	Tensile test			Average V Charpy impact test (kgf·m)	
			YS (kgf/mm ²)	TS (kgf/mm ²)	El (%)	C direction	L direction
ER clad	13	A	60.2	67.8	31	14.7	16.6
			61.6	67.9	30	16.9	18.2
		B	62.7	70.0	29	15.1	17.8
			63.6	69.8	29	17.4	21.7
WR clad	13	A	59.8	67.2	27	13.1	17.6
			57.9	66.5	30	12.7	18.9
		B	62.1	69.8	25	13.8	18.1
			59.6	68.7	29	13.6	19.1
	26	A	57.6	66.7	43	18.2	15.9
		B	58.2	67.2	42	21.0	19.7

* A: Specimen with cladding metal

B: Specimen with cladding metal removed

Table 8 Examples of welding conditions and welded joint test results

Groove shape (Welding position)	Welding conditions							Welded joint tensile test		Welded joint V Charpy test	
	Pass No.	Welding rod (dia. mm)	Current (A)	Voltage (V)	Speed (cm/min)	Heat input (kJ/cm)	Welding layer	TS (kgf/mm ²)	Fracture position	Weld metal vE ₁₀ (kgf·m)	HAZ vE ₁₀ (kgf·m)
 Gouging (Flat)	1	KSA-86(4)	180	26	10.5	26.5	 WR F.S.	63.5	Base metal	10.4	7.6
	2	KS-66L(4)	200	25	11.3	26.7				11.5	13.9
	3	KSA-86(4)	210	27	13.3	25.5		63.5	Base metal	9.0	7.4
	4	KSA-86(4)	210	26	13.6	24.1				av. 10.3	av. 10.3
 Gouging (Flat + Overhead)	1	KSA-86(3.2)	110	25	5.3	31.2	 WR ER F.S.	64.8	Weld metal	8.1	9.8
	2	KSA-86(3.2)	110	24	8.6	18.5				7.8	9.0
	3	KSA-86(4)	190	26	12.9	22.9		64.8	Weld metal	9.3	10.7
	4	KS-66L(4)	190	25	12.0	23.7				av. 8.4	av. 9.8
 Gouging (Horizontal)	1	KSA-86(4)	170	26	8.0	33.1	 WR ER F.S.	64.2	Base metal	16.8	7.1
	2	KSA-86(4)	170	25	11.7	21.8				17.6	7.2
	3	KSA-86(4)	170	"	12.8	20.0		65.3	Weld metal	17.6	8.1
	4	KSA-86(4)	170	26	8.1	32.7				av. 17.3	av. 7.4
	5	KS-66L(4)	170	25	12.8	20.2					
	6	KSA-66L(4)	170	"	13.2	19.2					
 Gouging	1	KSA-86(4)	140	27	6.5	35.1	 ER F.S.	65.6	Base metal	9.3	8.1
	2	KSA-86(4)	140	26	6.7	32.4				9.0	6.1
	3	KSA-86(3.2)	110	25	6.0	27.5		66.3	Base metal	8.1	9.5
	4	KS-66L(3.2)	110	24	9.2	17.2				av. 8.8	av. 7.9

KSA-86: Humidity restraint and low hydrogen welding rod for 60 kgf/mm² use. (JIS D 5816)

KS-66L: Low hydrogen welding rod for mild steel use. (JIS D 4316)

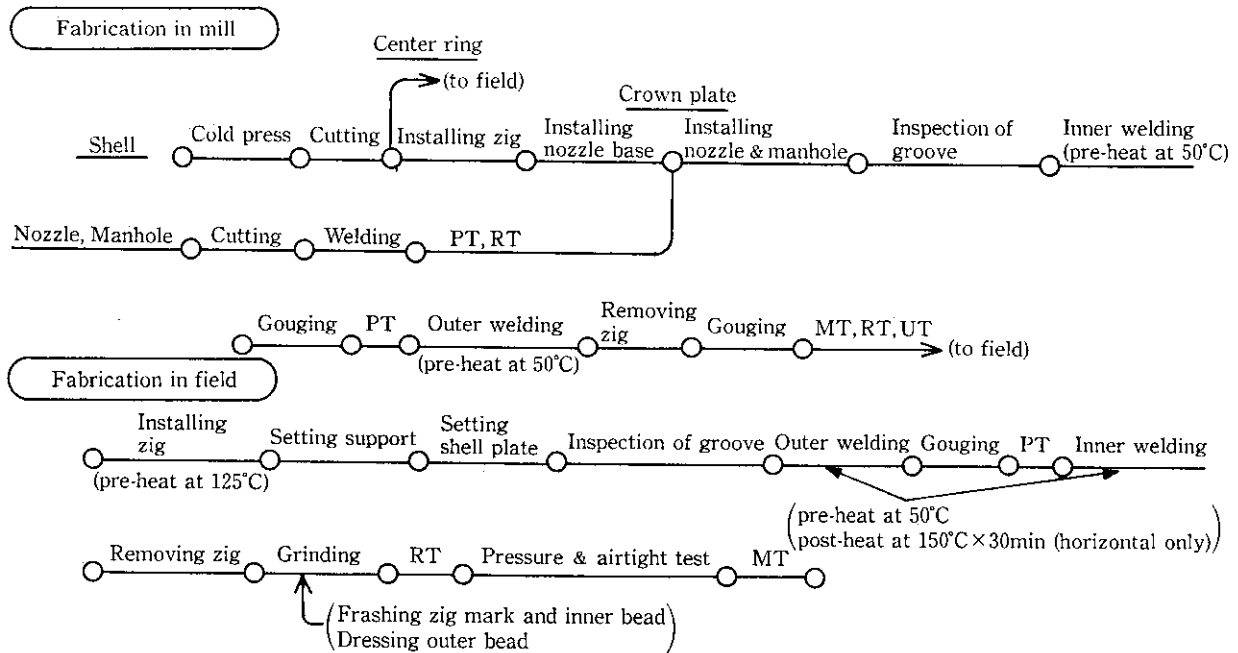


Fig. 5 Fabrication and setting procedure of a 10-t spherical LPG tank

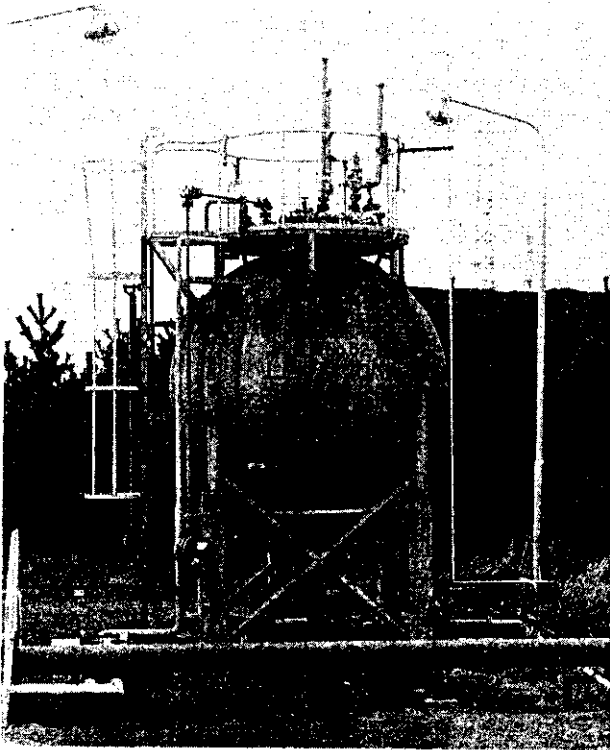


Photo 3 10-t spherical LPG tank

3.2.3 施工実績

実際のタンクの加工工程を Fig. 5 に示す。Fig. 4 から明らかなように板取りを単純化したため理論ひずみ量はクラウン部 0.78%、球殻部 0.39% と大きいがいずれの鋼板もこれらの苛酷な加工を行っても異常は認められなかった。現地外面溶接後の PT (penetration test) 検査結果も良好で補修を要する欠陥は皆無であった。

溶接部軟化処理として施工試験で使用した KS-66L 以外に 50 kgf/mm² 級難吸湿溶接棒 KSA-76 を各溶接姿勢ごとに部分使用したり (Fig. 4)、ノズル、マンホールの溶接に極軟鋼ワイヤ KT43 を用い

た TIG 溶接法を採用した。KSA-76、KT43 の化学組成の代表値を Table 3 に示す。完成したタンクの溶接部近傍の表面硬さを万能硬さ計 (商品名: エコーチップ) で測定した結果、溶接金属部、HAZ、母材部ともに HV 100~160 と低い値を示した。

タンクの完成写真を Photo 3 に示す。

3.3 タンクの開放検査結果

2 年間稼働後、接液部である赤道近傍より下部の継手全線にわたって磁粉探傷および超音波斜角探傷検査を行った。その結果、軟鋼層、母板ともに欠陥は皆無であった。前述の実験室 SSC 試験結果とも併せて考えると、さらに長時間の使用により SSC が発生する危険性はほとんどないと推定される。

4 考 察

4.1 表面軟化二層クラッド鋼の SSC 挙動

表面軟化二層クラッド鋼は例えば A 鋼の軟鋼層が 1 mm の場合、母板 HAZ の硬さが約 HV 300 に達しているにもかかわらず SSC は発生せず、緒言で述べた SSC 発生の臨界硬さは HV 250 であるという従来の定説が当てはまらないことが明らかになった。この理由は次のように考えられる。

SSC の本質は水素脆化であるとするのが現在の定説である¹⁰⁻¹⁴⁾。しかし著者は、SSC は水素脆化ばかりでなく、活性径路割れ (APC) も関与すること、すなわち初期に発生した APC は水素の集積場所としての作用を果たし、水素脆化を助長することをすでに明らかにした⁶⁾。この概念図を Fig. 6 に示す。なお、APC は Ni 含有鋼において、また硬さが高いほど発生しやすい^{5,14,15)} ことも指摘した。本報の A 鋼母板には Ni が含有されており、その HAZ の APC 感受性は本来、相当高いと考えられ、事実 A 鋼から軟鋼層を削除した C 鋼 HAZ では Photo 2 に示すような APC の典型である微細な粒内割れが多く認められた。しかし、A 鋼には APC、水素脆化のいずれの感受性も無い軟鋼層が表面に存在し、母板 HAZ が直接

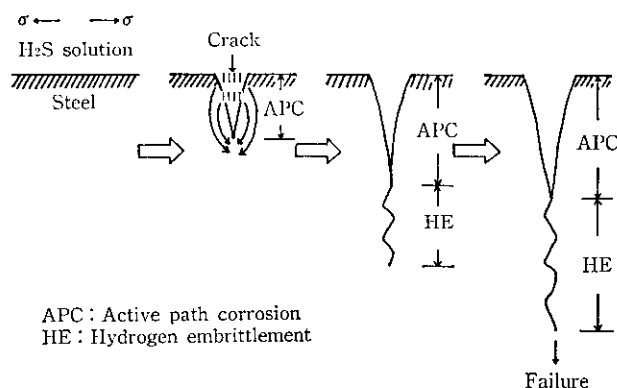


Fig. 6 Schematic illustration of the initiation and propagation of SSC

H₂S環境に接しないためAPCが発生することはない。すなわち、Fig. 6に示すAPCが存在しない。このようにして母板HAZには、水素脆化を助長するAPCが発生しないので水素脆化感受性は低くなり、結果的に約HV 300という硬さにおいてもSSCが発生しなかったものと考えられる。換言すれば、これまで実用上SSC発生の臨界硬さは約HV 250と言われていたが、表面軟化二層クラッド鋼のように割れの起点となるAPCの発生が無い材料の場合、その臨界硬さはさらに高くなり、耐SSC性は大幅に改善されることがわかる。

4.2 表面軟化二層クラッド鋼のSSC発生臨界硬さ

上述の見知から、APC、水素脆化のいずれの感受性も無い軟鋼を表面にもつ表面軟化二層クラッド鋼のSSC感受性は母板の硬さに支配されることがわかった。その一例として母板の硬さがHV 300でもSSCが発生しないことが明らかになったが、それがさらに高くなった場合、軟鋼層の存在によっていずれの硬さまでSSCが防止できるかを検討した。供試鋼は、Table 1に示すA鋼（軟鋼層：1mm）を用い、熱処理によって母板の硬さを種々変化させ、2.1.2に示した方法と同様のSSC試験により検討した。熱処理条件、得られた硬さはSSC試験結果とともにTable 9に示す。この結果、クラッド鋼のSSC発生臨界硬さはH₂S濃度によって異なるが、実施した中では最も苛酷な環境である0.5%CH₃COOH添加3000ppm H₂S水溶液においては約HV 320、それより低い濃度のH₂S水溶液においては約HV 390以上である。したがって、本報告で開発したHT60鋼を母板としたクラッド鋼では、通常の溶接で母板HAZの硬さがHV 320を超えることはないので、実用のH₂S環境でSSCの起こる危険性はまずないと言える。

次に本試験結果から80 kgf/mm²級高張力（HT80）鋼を母板とし

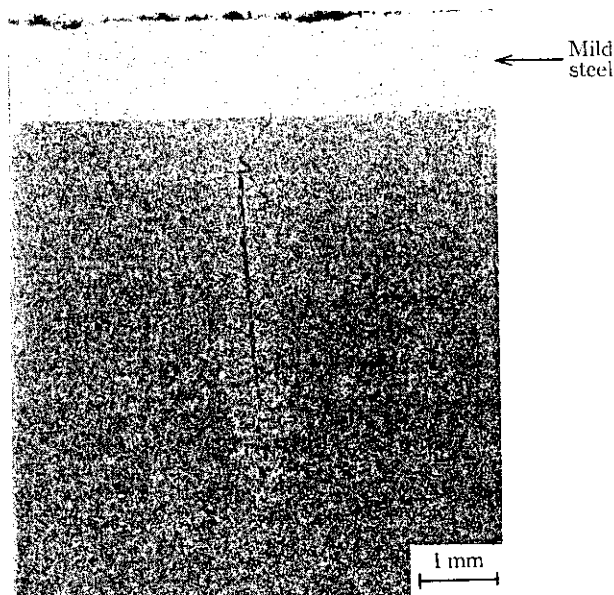


Photo 4 Typical SSC observed on clad steel after 5 h test in 0.5% CH₃COOH + 3 000 ppm H₂S at 50 kgf/mm² (ER clad, 930°C Quench, 350°C Temper, HV365)

た表面軟化二層クラッド鋼の実用化の可能性を検討した。同鋼において通常の溶接では母板HAZの最高硬さはHV 350~380と考えられる。したがって0.5%CH₃COOH添加3000ppm H₂S水溶液においてはSSCを生じるが、それより低い濃度のH₂S水溶液においてはSSC発生の危険性はないと推定できる。実際のLPGのH₂S濃度は高くても数100ppm以下と考えられるので、HT80鋼を母板としたクラッド鋼も十分に実用性があると考えられる。この際、軟鋼層をやや厚くし、次バスの熱影響の軟化効果を利用すれば、より安全になるであろう。

母板の硬さが約HV 365の表面軟化二層クラッド鋼の0.5%CH₃COOH添加3000ppm H₂S水溶液におけるSSC発生の一例をPhoto 4に示す。クラッド鋼にSSCが発生する場合、それは軟鋼層表面から発生するのではなく、臨界硬さ以上になった母板から水素脆化によって発生することが明らかである。

4.3 クラッド鋼の最適軟鋼厚さ

著者らは、当初、クラッド鋼が良好な耐SSC性を得るための最適軟鋼層厚さの決定に、母板HAZの最高硬さがHV 250以下になることが一つの基準になると考えた。しかし、本試験結果によると必ずしもその基準が当てはまらないことが判明した。すなわち、軟鋼層は存在するだけでSSC防止効果があり、厚さの大小はそれほど重要な問題ではない。高圧ガス取締法によれば、球形タンクの肉

Table 9 Effect of H₂S concentration, CH₃COOH addition and hardness on SSC resistance of clad steel (50 kgf/mm², 500 h)

Heat treatment (°C)		Ave. hardness of base metal (HV)	Test solution				
Quench	Temper		100 ppm H ₂ S	500 ppm H ₂ S	1 000 ppm H ₂ S	3 000 ppm H ₂ S	0.5% CH ₃ COOH + 3 000 ppm H ₂ S
930	—	387	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	× ×
930	350	365	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	× ×
930	400	343	NT	NT	NT	○ ○	× ×
930	450	309	NT	NT	NT	○ ○	○ ○

○: No cracking ×: Cracking (failure) NT: No test

厚の計算には次式が用いられる¹⁸⁾。

$$t = [pD_i / (400 \sigma_a \eta - 0.4 p)] + C$$

t : 胴板の最小厚さ (mm)

p : 設計圧力 (kgf/cm²)

D_i : 腐れ代を含んだ胴の内径 (mm)

σ_a : 設計温度における材料の許容引張応力 (kgf/mm²)

η : 溶接継手の効率

C : 腐れ代 (mm)

この中で C は強度計算には含まれないことから、腐れ代はとくに強度を必要としない。したがって、クラッド鋼の軟鋼層の厚さは腐れ代に充当するのが最も妥当な方法と考える。

5 結 言

耐 SSC 鋼の一つとして、60 kgf/mm² 級高張力鋼の表面に SSC 感受性の無い軟鋼をもつ表面軟化二層クラッド鋼を開発した。同鋼の耐 SSC 性について実験室で調査するとともに、同鋼を用いて当社に LPG 実機タンクを製造設置し、施工条件と諸特性、とくに耐 SSC

性について調べた結果をまとめると下記のとおりである。

- (1) 本クラッド鋼の耐 SSC 性は製造方法、軟鋼層厚さに関係なく良好である。
- (2) 本クラッド鋼が耐 SSC 性に優れるのは、合せ材の軟鋼が母板高張力鋼において水素脆化の核となる APC の発生を抑制することによる。
- (3) 本クラッド鋼の母板高張力鋼の SSC 発生臨界硬さは約 HV 320 となる。
- (4) 本クラッド鋼によって製造した 10 t LPG タンクを 2 年間実稼働させ、開放検査を行った結果、欠陥は皆無であった。
- (5) タンクの製造に当たって鋳込圧延と肉盛圧延の両者で製造した鋼板の諸特性を比較したが、その差はなく、いずれも良好であった。

以上のことから、表面軟化二層クラッド鋼板は耐 SSC 鋼板として優れていることが確認された。

なお、本研究の実施に際し、川崎重工業株式会社鉄構・機器事業部藤城能教部長、大杉章生係長、技術研究所岡崎章三課長の御協力をいただいたことに対して、深く謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 篠崎安宏: 配管技術, 21 (1979) 7, 135
- 2) 谷村昌幸: 「圧力容器とその配管の応力腐食割れ」, 日本高圧力技術協会, (1979), 135
- 3) 堀川一男: 鉄と鋼, 54 (1968) 5, 610
- 4) 西村修明, 福原彦二, 大谷雅博: 新三菱重工技報, 4 (1962) 3, 289
- 5) R. S. Treseder and T. M. Swanson: *Corrosion*, 24 (1968) 2, 31
- 6) 山根康義, 元田邦昭, 倉橋速生, 中井揚一: 川崎製鉄技報, 17 (1985) 2, 86
- 7) NACE Publication IF 166; Mater. Prot., (1966), 81
- 8) 広瀬圭介, 奥村健人, 元田邦昭, 平井征夫, 鎌田晃郎: 川崎製鉄技報, 12 (1980) 1, 154
- 9) 奥村健人, 三代祐嗣, 中井揚一, 上杉康治, 平井征夫: 川崎製鉄技報, 15 (1983) 1, 19
- 10) A. E. Schuetz, and W. D. Robertson: *Corrosion*, 13 (1957) 7, 437
- 11) 西村修明, 栗栖慎吾, 大谷雅博: 溶接学会誌, 32 (1963) 6, 468
- 12) H. H. Uhlig: "Corrosion and Corrosion Control", (1963), 47, 120 [産業図書]
- 13) 川島朝日, 高野道典, 橋本功二, 下平三郎: 日本金属学会誌, 38 (1974) 3, 247
- 14) J. P. Frazer, and R. S. Treseder: *Corrosion*, 8 (1952) 10, 342
- 15) A. K. Dunlop: *Corrosion*, 34 (1978) 3, 188
- 16) 高圧ガス保安協会: 高圧ガス取締法規集, (1981. 4. 10), 674