

© 1988 ISIJ

論 文

ステンレスクラッド鋼界面のカソード電流
による水素剥離挙動櫛田 隆 弘*・工藤 越 夫*²

Hydrogen Disbonding of Stainless Clad Steels by Cathodic Current

Takahiro KUSHIDA and Takeo KUDO

Synopsis :

Hydrogen disbonding of stainless clad steels was examined by "in-situ detection method", which is composed of ultrasonic wave inspection and cathodic hydrogen charging.

Disbonding cracks occurred in the hard martensitic layers in the interface region between high alloy and carbon steel.

Ni and Cr in the high alloy diffuse into the carbon steel, and C in the carbon steel migrates into the intermediate phase to cause the martensitic transformation.

The susceptibility to hydrogen disbonding is affected by the hardness of this layer.

The hardness of the martensitic layer is increased with increasing the carbon content in the carbon steel, which leads to the raised susceptibility to the hydrogen disbonding.

The concentration of hydrogen in the carbon steel under cathodic protection was measured by electrochemical hydrogen permeation method.

The concentration of hydrogen is less than 0.01 mass-ppm under usual cathodic protecting condition.

On the other hand, the threshold concentration of the hydrogen disbonding is more than 0.1 mass-ppm.

So it is thought that there is no possibility of the hydrogen disbonding under the cathodic protection.

Key words : clad ; disbonding ; line pipe ; stainless steel ; hydrogen embrittlement ; cathodic protection.

1. 緒 言

圧力容器用に使われるステンレス鋼/Cr-Mo 鋼のクラッド鋼板やオーバーレイクラッドの界面の水素による剥離現象はディスボンディングとして良く知られており^{1)~20)}, その原因及び対策等についての研究例も多い。ディスボンディングの主な原因はクラッド界面にCr-Mo 鋼側から拡散してきた炭素とステンレス中のCrが結合して析出したCr炭化物と言われている^{2)~4)10)}。また、ステンレス鋼からのNiの拡散によって界面にマルテンサイトが生成し水素脆性感受性が高くなる可能性も示唆されている⁹⁾¹⁰⁾¹⁵⁾。この剥離は固溶水素が運転停止時にステンレス鋼とCr-Mo 鋼の拡散係数の違いのために界面部に濃縮することによって起こり、その水素濃度は拡散方程式を解くことで求められている⁷⁾¹²⁾。

最近、今まで以上に過酷な環境の石油やガス井の開発が進められており、また、それら石油資源に占める海洋

資源の割合が高まりつつある。そのため高耐食性鋼管やそのクラッド鋼管の適用が開始されている。クラッド鋼管の製造方法や溶接条件及び耐食性は調べられているが^{21)~24)}, 海底ラインパイプへ適用する場合外面側の炭素鋼がカソード防食を受けることを考えなければならない。クラッド鋼管を適用した場合水素による界面での剥離が最も心配される。しかし、クラッド鋼管の水素による剥離を調べた研究は少なく²⁵⁾, その支配要因は不明である。

本報告では炭素鋼から水素が固溶した場合のクラッド鋼管の水素剥離挙動について著者らが開発した²⁶⁾²⁷⁾「HIC その場測定器」を用いて検討した結果を論じ、カソード防食下での剥離の可能性について言及する。

2. 実 験 方 法

2-1 供試鋼の調整方法

Table 1 に供試鋼の化学成分を示す。母材としてライ

昭和 63 年 12 月 14 日受付 (Received Dec. 14, 1988)

* 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagasuondori Amagasaki 660)

*² 住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 工博 (Iron & Steel Research Laboratory, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 1. Chemical composition of steels used (mass%).

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Nb	Al
Alloy 625	0.030	0.24	0.35	0.005	0.001	—	62.03	21.27	9.03	3.45	0.004
SUS 316	0.057	0.52	0.79	0.028	0.003	0.26	11.80	17.67	2.06	—	0.002
Ni	—	—	—	—	—	—	99.99	—	—	—	—
A	0.010	0.24	0.99	0.002	0.001	—	—	—	—	—	0.035
B	0.047	0.25	0.99	0.002	0.001	—	—	—	—	—	0.043
C	0.110	0.25	0.99	0.002	0.001	—	—	—	—	—	0.042

ンパイプ用に用いられる C 量 0.01~0.1% の範囲で炭素鋼 3 鋼種, 合わせ材として 625 合金, SUS 316 (以下それぞれ 625, 316 と略す) 及び純 Ni の 3 材料を用いた. Ni はクラッド鋼の界面の接合性を改善するためにインサートする Ni 箔を想定したものである. 8φ×6 mm の円筒形試験片を切りだし, エメリー紙 600 番研磨後脱脂した面同士を真空中で圧力 10 gf/mm² で重ね合わせて, 950 及び 1250°C の温度で 1, 10, 100 min それぞれ保持してから 25% 圧縮し空冷に相当する冷却速度 (1250→950°C; 2°C/s, 950→350°C; 0.3°C/s) で冷却しクラッド鋼を再現した. さらに, これらの一部については QT 処理 (900°C×30 min; 水焼入れ→600°C×30 min; 空冷), ならびに再現熱サイクルで 800~1350°C に 1 s 保持し 800→500°C を 20°C/s で冷却し溶接熱影響部を模擬した試験片 (以下, 再現 HAZ 試験片と称する) を作成した. これらの試料について界面部のミクロ組織を観察し, C, Cr 及び Ni 等の拡散状況を EPMA で分析し, また, 荷重 10 g で界面近傍部の微小硬度を測定した.

2.2 水素剥離感受性試験方法

Fig. 1 に, 水素剥離感受性を調べるために用いた「その場測定器」の装置構成図を示す. 試験片の周囲を樹脂で固め, 平行研磨して炭素鋼及び高合金鋼のそれぞれの面を露出させたものをアクリル製の槽とテフロン製の治具で支える. 炭素鋼側の槽には 5% 硫酸+1.4 g/l チオ尿素水溶液を入れ, 炭素鋼に水素を陰極チャージする. 高合金側の槽には水道水を入れ 10 MHz の水浸型の超音波探傷子を沈める. 超音波探傷機器一式は栄進化学社製の M850 シリーズを使用した. すなわち, 「その場測定法」の原理は, 低電流密度側から陰分極して炭素鋼の水素濃度を高めながら同時に超音波探傷によって界面の剥離の有無をチェックするものである. 剥離した時点の電流密度を限界電流密度として水素剥離感受性を表す指標とした. なお, 試験温度は室温, 一回の陰分極の保持時間は 3 h とした. 電流密度の変化の幅は 10 mA/cm² とした. この保持時間は次のような考え方による. 高合金中の水素の拡散は炭素鋼中に比べて著しく遅いので表面水素濃度 (以下 C₀ と略す) 一定な無限遠の厚さを有す

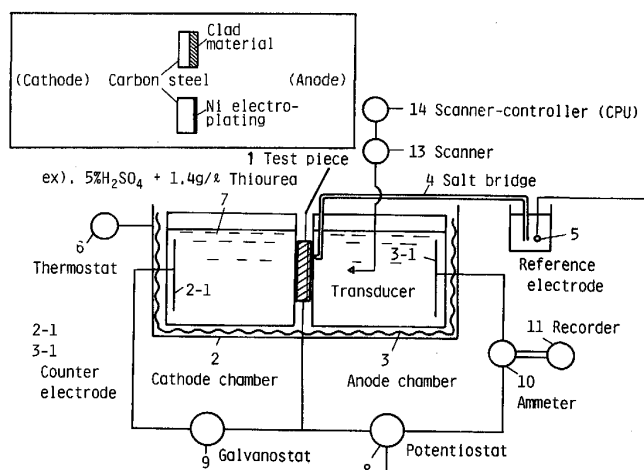


Fig. 1. Experimental apparatus of HIC continuous in-situ detector..

る炭素鋼中を水素が拡散すると仮定し, たとえば試験片の炭素鋼部分の板厚に相当する距離が C₀ の 90% 以上になる時間を, C₀ と鋼中濃度 (C) の比を求める式 (1)⁴⁴⁾から計算すると,

$$C / C_0 = 1 - \text{erf}(x / 2\sqrt{Dt}) \dots\dots\dots (1)$$

$x / 2\sqrt{Dt} \leq 0.1$ のとき $C / C_0 \geq 0.9$ であるから, 模擬クラッド鋼の炭素鋼の厚み (x) を 4 mm, 水素の拡散係数 (D) を $1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ としても時間 (t) は $4 \times 10^5 \text{ s}$ になる. しかし, 長時間の水素チャージは表面にブリストアを生じたり, 液の劣化などでカソード電流密度一定であっても C₀ が変化することを筆者らは経験している. そこで, C₀ は電気化学的水素透過法で別途測定し, 割れ臨界水素濃度はそれから外挿することとし, C₀ の変化の幅が小さく, クラッド界面部の炭素鋼の水素濃度が C₀ の約 50% になる 3 h を一回の保持時間とした.

電気化学的水素透過法は吉沢, 山川らの Ni めっき法を用い²⁸⁾²⁹⁾, カソード防食模擬環境の固溶水素濃度も測定した. すなわち, 厚さ約 50 nm の Ni めっきを施して水素検出面とし, 水素検出部には 1 N NaOH 水溶液を満たし OV (vs. Ag/AgCl) のアノード電位に保ち, 試料中を拡散透過してきた水素をアノード電流として検出するものである.

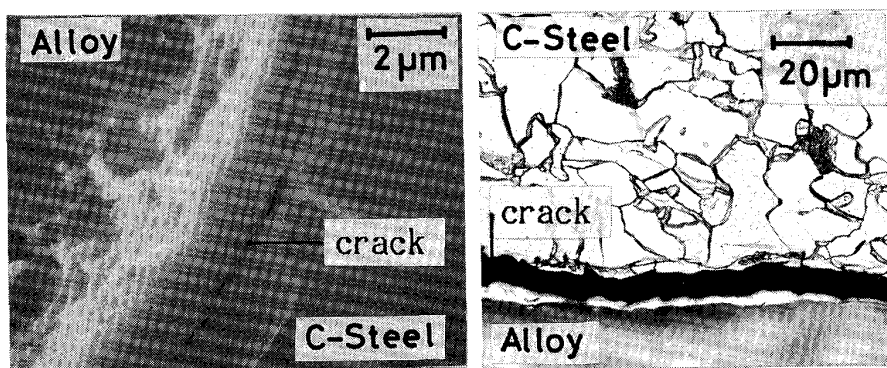


Photo. 1. A typical example of disbonding crack at intermediate phase of the clad steel made of alloy 625 and 0.1%C carbon steel after NACE immersion test.

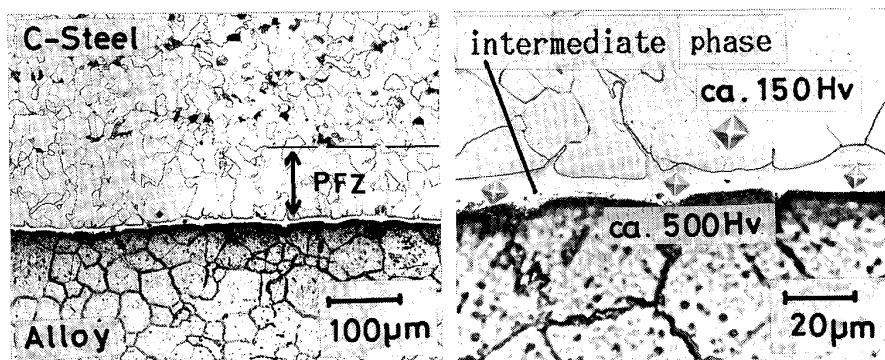


Photo. 2. A typical example of intermediate phase and Pearlite Free Zone (PFZ) of the clad steel made of alloy 625 and 0.1%C carbon steel.

3. 実験結果

3.1 クラッド鋼の水素剥離挙動

Photo. 1 に 0.10% C 鋼と 625 のクラッド材の NACE 環境 (0.5% 酢酸+5% 食塩水, 1気圧 H₂S 飽和, 25°C) で浸漬テストを行った後の水素剥離部の組織を示す。炭素鋼及び高合金の界面における単純な剥離ではなくて、界面の中間相 (炭素鋼をナイトールでエッチし、続いて高合金をクロム酸電解法でエッチした時に顕微鏡では白く観察される高合金と炭素鋼の界面の異相を中間相とした) 内を割れが伝播した形態であることが観察された。Fig. 2 にこの試料の EPMA の線分析結果を示すが、中間相は高合金から炭素鋼側に Cr, Ni が拡散した領域に対応していること、この中間相の中に C の濃縮ピークがあることが判明した。また水素剥離破面の EPMA 分析から、剥離 (割れ) は Cr 及び Ni がそれぞれ 1~4% 含有された領域を伝播していることも明らかとなった。

Photo. 2 にこの中間相が炭素鋼母材部に比べ著しく硬い例を示す。母材のフェライト相の硬さはほぼ 150 HV であるのに対し、中間相の硬さはほぼ 500 HV と測定された (ただし中間相は C, Cr, Ni 等の成分が拡散方向に変化している領域であって、測定値は圧痕の大きさの範囲での平均硬さということになる)。また、炭素

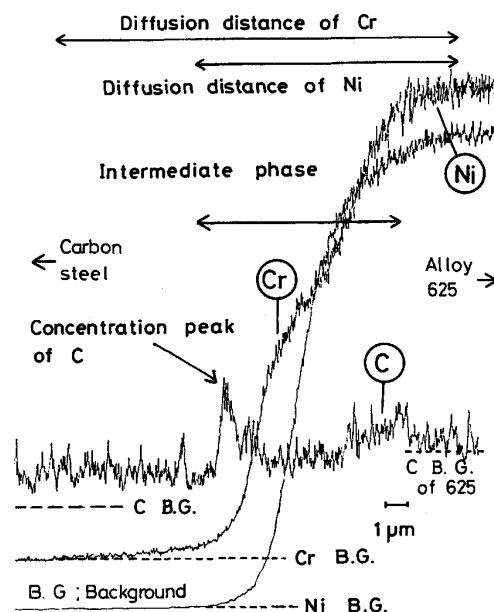


Fig. 2. Electron Probe Microanalysis (EPMA) of the interface of the clad steel made of alloy 625 and 0.1%C carbon steel.

鋼側に脱炭層 (以下 PFZ と称する) が存在していることもわかり、この部分の炭素が高合金側に移行し、中間相で濃縮したと推定される。この中間相特に剥離した部分はその硬さ及び分析結果から高 C マルテンサイト相であり、クラッド界面の水素剥離は実は高硬度部の水素

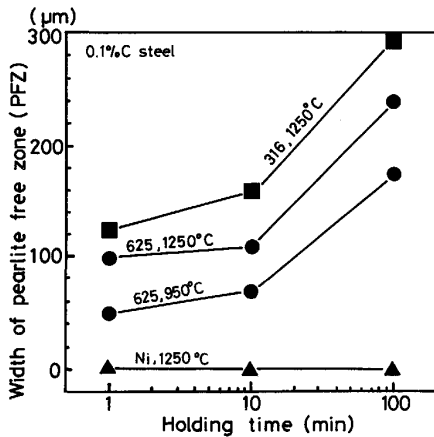


Fig. 3. Effect of heating temperature and holding time on width of Pearlite Free Zone (PFZ).

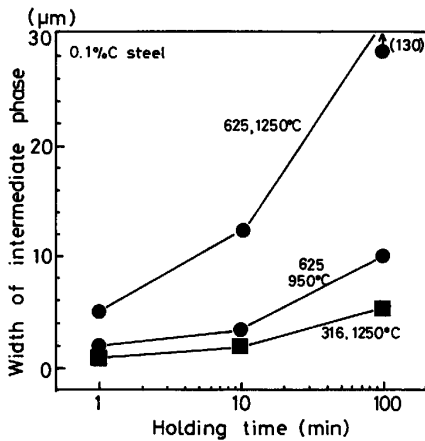


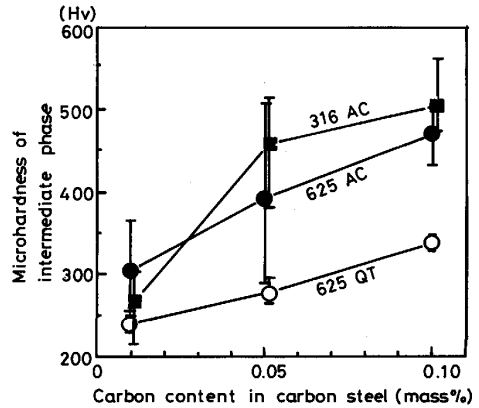
Fig. 4. Effect of heating temperature and holding time on width of intermediate phase.

脆化（水素割れ）と考えられる。

3.2 クラッド界面におけるマルテンサイト相の生成

クラッド界面に生成する中間相とそれに付随するPFZの幅に及ぼす加熱温度及び時間の影響について調査した結果が Fig. 3 ならびに Fig. 4 である。いずれも顕微鏡による組織観察から求めた平均値である。加熱温度が高いほど、加熱時間が長いほどいずれの幅も広がっており、高温域での拡散によると思われる影響が現れている。

PFZの幅がCr量のほとんど同じ625と316でほとんど変わらないこと、純NiのクラッドでPFZがほとんど見られないこと、また、Fig. 2に見られるようにCrの方がNiよりも拡散しやすいことから（文献値から1250°CでのFe-Cr及びFe-Ni系における相互拡散定数を計算するとCrは $1.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、Niは $1.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ となる）³²⁾³³⁾、PFZの幅は高合金のCr



Heating temperature : 1250°C Holding time : 10 min
AC : 1250 → 950°C 2°C/s, 950 → 350°C 0.3°C/s
QT : 900 × 30 min WQ → 600 × 30 min AC

Fig. 5. Effect of carbon content in carbon steel on microhardness of intermediate phase.

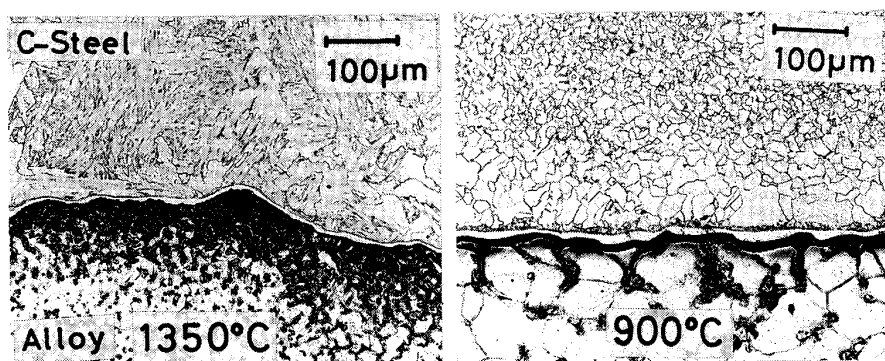
量とその拡散距離に対応していると考えられる。

一方、中間相の幅は625の方が316よりも広がった。Cr量のほとんど変わらない625と316でPFZの幅がほとんど同じであったのに対して、Ni量の高い625で中間相の幅が広いこと、及びFig. 2に見られるようにNiの拡散距離が中間相の幅に近いことから中間相の幅は合わせ材のNi量に対応していると考えられる。なお、Niクラッド鋼では中間相は顕微鏡では判別できなかったが、これにはPFZがないことからNi拡散域にCの濃縮がほとんど起こらず、その結果としてNi拡散域でのマルテンサイト変態が起こらなかったかあるいはきわめて狭い領域に起こったためと推定される。

次に中間相の硬さに及ぼす炭素鋼のC量の影響を調べた結果を Fig. 5 に示す。炭素鋼のC量と中間相の硬さには相関があり、高C炭素鋼ほど硬さが上昇する。炭素鋼のC量ならびに中間相へのCの濃縮量で中間相の硬さが決まっていると思われる。

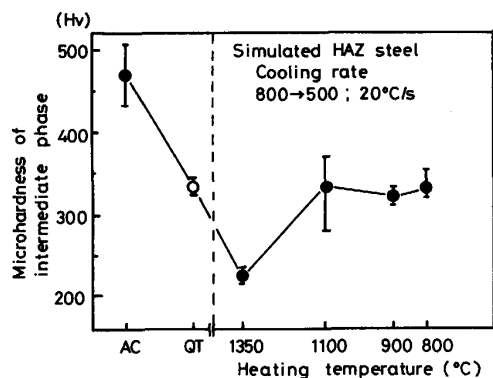
Fig. 5にはこれらの試験片のQT後の中間相の硬さも示した。QTによって中間相の硬さが減少した。また、PFZがほとんど消失していることが組織観察から判明した。焼入れによって中間相へのCの濃縮が阻止されたことが硬さ低下の大きな理由と考えられる。950°C加熱クラッド材でPFZが存在するのに対して900°C焼入れでPFZが消失するのは、Cの移行が主に加熱時ではなくて高温からの冷却の過程で起こっているためと考えられる。すなわち、空冷(0.3°C/s)に比べて焼入れは冷却速度が著しく速く(40°C/s)、Cの拡散する間がないためと考えられる。

Fig. 6に、1250°C × 10 min 加熱して作成した



Heating temperature : 1250°C
Holding time : 10 min

Photo. 3. Effect of simulated heat cycle after QT on microstructures near interface of the clad steel made of alloy 625 and 0.1%C carbon steel.



Heating temperature : 1250°C Holding time : 10 min
AC : 1250 → 950°C 2°C/s, 950 → 350°C 0.3°C/s
QT : 900 × 30 min WQ → 600 × 30 min AC

Fig. 6. Effect of simulated heat cycle after QT on microhardness of intermediate phase of the clad steel made of alloy 625 and 0.1%C carbon steel.

625/0.1% C 炭素鋼クラッド材を QT し、さらに再現熱サイクルを加えたものの中間相の硬さに及ぼす再現 HAZ 最高加熱温度の影響を示す。再現熱サイクルによって中間相の硬さは低下した。再現熱サイクルによる中間相の硬さの変化はその界面近傍の組織の違いから考察される。Photo. 3 に 900°C および 1350°C の加熱温度におけるそれぞれの界面の組織を示す。1350°C では炭素鋼母材部も焼入組織になっており、PFZ も観察されない。しかし、900°C では QT によって消失した PFZ が再び生成しているのが認められる。900°C 加熱の方が 1350°C 加熱に比べて中間相の硬さが高い。この結果は中間相の硬さを決定しているのは C の濃縮度だけであると考えれば理解できる。すなわち、900°C 加熱では PFZ の存在する分中間相に C が濃縮しているので硬いと考えられる。これは先の焼入れに比べて再現 HAZ の冷却速度が遅いため (20°C/s)、C の移行が起こったと考えられるが、空冷に比べると冷却が速く、PFZ の幅の差からも推定されるように C の濃縮度は小さいので空冷材に比べれば硬さも低い。

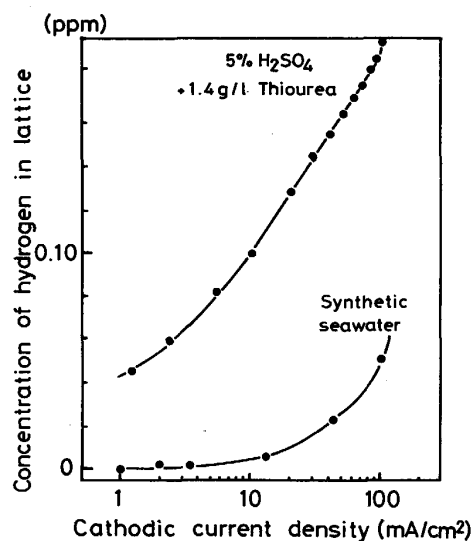
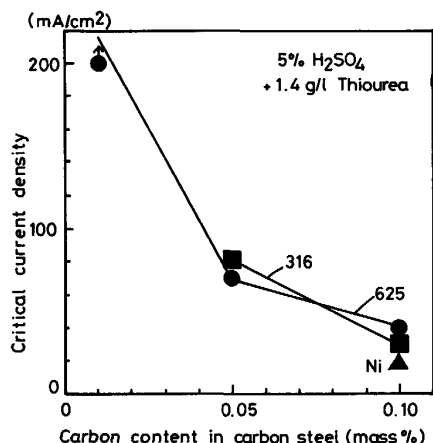


Fig. 7. Effect of cathodic current density on concentration of hydrogen in carbon steel.

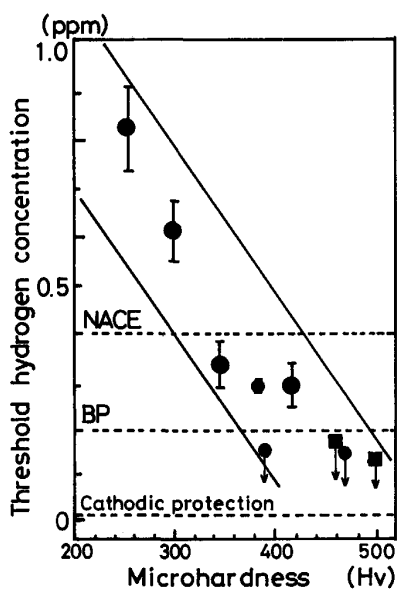
3.3 カソード防食環境における炭素鋼中の固溶水素濃度とクラッド鋼界面 (中間相) の水素脆性感受性

Fig. 7 に 0.1% C 炭素鋼の室温、人工海水中におけるカソード電流密度と固溶水素濃度の関係を示す。なお、固溶水素濃度は定常状態における水素拡散電流と室温における純鉄中の水素の拡散係数⁴³⁾ ($7.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) から計算される格子間固溶水素濃度として求めた。カソード電流密度が高いほど炭素鋼中の固溶水素量は大きく、人工海水の場合 10 mA/cm² を超えると大きく増加する。しかし、水素剥離試験に供したチオ尿素を添加した 5% 硫酸中での陰極チャージに比べれば著しく小さい。しかも通常のカソード防食電流は静水中で 0.05 mA/cm²、流水中でも 0.5 mA/cm² 以下であり³⁶⁾、この範囲では格子間固溶水素濃度は 0.01 ppm 以下である。なお、カソード防食環境における固溶水素濃度は、椿野、山川らも防食電位を変えて測定している。その結果は過防食であっても 10^{-2} ppm のオーダーであり、本



Heating temperature : 1 250°C Holding time : 10 min
 AC : 1 250 → 950°C 2°C/s, 950 → 350°C 0.3°C/s

Fig. 8. Effect of carbon content in carbon steel on susceptibility of hydrogen disbonding of clad steels.



◆ Segregated portion of line pipe steel
 ● 625 clad ■ 316 clad

Fig. 9. Effect of hardness on susceptibility of hydrogen embrittlement.

実験は良く対応している⁴¹⁾。

Fig. 8 に 1 250°C × 10 min 加熱後 0.3°C/s で冷却して作成した各クラッド材の「その場測定法」による水素剥離感受性試験結果を示す。625 及び 316 クラッド材では炭素鋼の C 量と剥離限界電流密度に相関があり低 C 材ほど限界電流密度は高くなった。また、0.1% C 及び 0.05% 炭素鋼での各種合わせ材の限界電流密度を比較すると、合わせ材の影響は炭素鋼の C 量の影響に比べて小さいことが判明した。

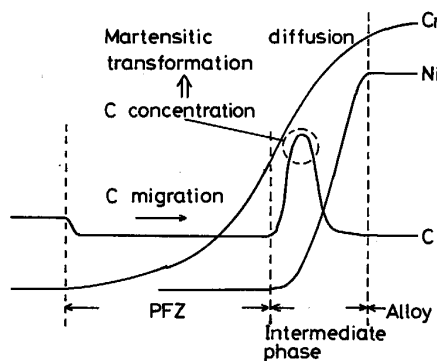


Fig. 10. Mechanism of formation of high C martensite phase.

Fig. 7 のチオ尿素を添加した 5% 硫酸水溶液中での陰分極時の固溶水素濃度の測定結果から剥離限界電流密度における格子間固溶水素濃度を臨界固溶水素濃度として求め中間相の硬さとの相関で示したのが Fig. 9 である。なお、Fig. 9 には低合金ラインパイプ用鋼の中心偏析部の硬さと臨界水素濃度の相関を「その場測定法」で測定した結果もあわせて示している³⁸⁾。高強度材ほど水素脆性感受性が高いことは従来から知られている⁴²⁾。クラッド鋼の炭素鋼の低 C 化によって限界電流密度が高くなったのは、中間相の硬度が低下し、剥離(水素割れ)が発生する臨界水素濃度が高くなったためである。

なお、Fig. 9 には文献から NACE 環境及び BP 環境(人工海水, 1 気圧 H₂S 飽和, 25°C)における格子間固溶水素量のレベルを示している³⁰⁾³¹⁾。NACE 環境ではこれらの試験材は剥離したが (Photo. 1), それは NACE 環境における固溶水素濃度が剥離の臨界水素濃度を上回ったためである。

4. 考 察

4.1 クラッド界面でのマルテンサイト生成機構

マルテンサイト相の元素分析結果からその生成機構は Fig. 10 のように考えられる。高温域で合わせ材から炭素鋼への Ni 及び Cr の拡散が起こる。これらの合金元素が炭素鋼に含まれると Ar₃ 点は低下するので、Ni 及び Cr の拡散プロファイルに応じて Ar₃ 点は変化する。C は α にほとんど固溶しないので、冷却途中の γ → α 変態時では C は γ に移行し (Ar₃ 点の高い方から低い方に拡散する), C の濃縮した γ はマルテンサイト変態を起こして硬化する。この C 移行は空冷のように冷却が遅いほど顕著であり焼入れのように冷却が速いと起こらない。事実、Photo. 1 及び 3 に見られるように、空冷 (0.3°C/s), 再現 HAZ 条件における冷却 (20°C/s), 焼

入れ (40°C/s) と冷却速度が速くなるほど, PFZ の幅が狭くなる. 冷却過程に C が濃縮して硬化組織が形成されるこの現象は, ラインパイプ用鋼の中心偏析部で硬い低温変態組織が生成する機構と同じと考えられる³⁵⁾.

A_{r3} 点の計算には式(2)が提案されており³⁴⁾, A_{r3} 点を低下させる効果は Cr より Ni の方が大きい.

$$A_{r3}(\text{°C}) = 910 - 310C - 80Mn - 20Cu - 15Cr - 55Ni - 80Mo \dots\dots\dots (2)$$

しかし, Cr の方が Ni よりも拡散しやすいため PFZ は Cr に左右されると考えられる. 確かに Cr 量のほとんど同じ 625 と 316 クラッドで PFZ の幅がほぼ等しく, Cr を含まない純 Ni で PFZ がほとんどない. ただし, 625 及び 316 クラッド材と Ni クラッド材で PFZ の幅が大きく違うのは, Cr が Ni に比べて拡散しやすい以外に Cr は炭化物を生成するので炭素鋼からの C 移行を加速している可能性がある.

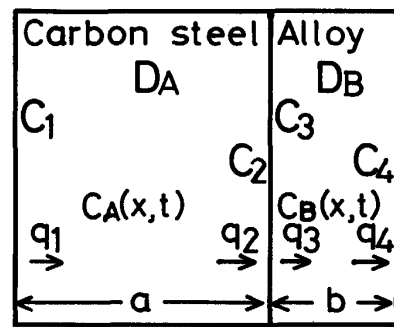
一方, マルテンサイト変態はある一定量以上の合金元素と C を含む領域で起こると考えられる. Cr 及び Ni の合金元素濃度がその一定値以上を超える拡散域は, Cr 量がほとんど同じで Ni 量の高い 625 の方が 316 よりも広いので, 625 の方が 316 よりも中間相の幅が広くなったものと考えられる. なお, Ni クラッド材の場合, 水素剥離面の分析から数% の Ni を含む拡散域を割れが伝播していることが判明したので, 顕微鏡でははっきりしないが C の濃縮した硬いマルテンサイト相が生成していると推定される. 剥離の機構は合わせ材が 625 や 316 の場合と同じであると考えられる.

4.2 クラッド鋼中間相の水素脆性感受性

これまでの結果からクラッド鋼における水素による界面剥離は, 界面より炭素鋼側に生成する硬い中間相 (マルテンサイト相) での水素による割れが原因であることが明らかとなった.

その中間相の水素脆性感受性は中間相の硬さによって決まり, 炭素鋼の C 量の影響の方が合わせ材の材質よりは大きいことが判明した. したがってクラッド界面の接合強度を上げるための Ni インサートも適用されているが, Fig. 8 に示したように水素剥離の観点からは Ni インサートの効果は小さいと考えられる.

また, 高強度鋼の水素脆性は材質によらずほとんど硬さによって決まるとされており, Fig. 9 に示したようにラインパイプ用鋼の Mn 及び P 偏析部及びクラッド鋼の Cr, Ni が拡散した中間相での硬さと臨界水素濃度の関係がほぼ同一直線上にある. ただし最も剥離しやすかったクラッド材, すなわち, 炭素鋼の C 量が 0.1% であっても中間相の硬さはせいぜい 500 HV 程度であ



D_A, D_B : Diffusion coefficient $C_1 \sim C_4$: Concentration
 $q_1 \sim q_4$: Flux a, b : Thickness

Fig. 11. Diffusion through A-B laminated layer.

り, その硬さでは格子間固溶水素濃度が少なくとも 0.1 ppm 以上でなければ割れなかったことを考えると, 0.01 ppm 程度の固溶水素濃度にしかならないカソード防食環境では剥離 (水素割れ) の可能性はきわめて少ないと考えられる.

次に, 水素の拡散が速い炭素鋼側から水素が侵入した場合の水素拡散の遅いオーステナイト系高合金との界面への水素の濃縮の可能性について検討する. この問題については, 積層された相異なる相を溶質原子が拡散する場合の定常状態でのそれぞれの境界における濃度を求めることによって解が得られる⁴³⁾. すなわち, Fig. 11 のように諸量を定義する. A 相がカソード防食を受けている外面側の炭素鋼, B 相が高合金に当たる. 問題となる界面の炭素鋼側の濃度は式(3)で表される.

$$C_2 = C_1 \left(1 - \frac{aD_B}{aD_B + kbD_A} \right) \dots\dots\dots (3)$$

$$\left(\text{ただし } k = \frac{C_A}{C_B}, C_A = k_A C_s, C_B = k_B C_s \right)$$

長谷川ら⁴⁴⁾⁴⁵⁾あるいは藤井ら⁸⁾¹¹⁾のオーステナイト系高合金及び炭素鋼の水素溶解度の式から, 室温では D_A, D_B はそれぞれ $10^{-5}, 10^{-12} \sim 10^{-13}$ (cm^2/s), k は $10^{-3} \sim 10^{-4}$ となる. 母材/合わせ材の板厚の比が 10 程度では(3)式の()内の第2項はほぼ0に等しくなるから, 炭素鋼側の界面水素濃度は炭素鋼の表面水素濃度とほぼ等しくなるという結果が得られる.

溶接によって水素剥離感受性が高くなることが心配されたが, 再現 HAZ 材において中間相の硬さは母材に比べて決して高くないので, 硬さと水素脆性の観点からは溶接により中間相の水素脆性感受性は増大しないと推定される.

5. ま と め

625, 316 及び純 Ni を合せ材として C 量を変えた炭

素鋼との模擬クラッド鋼を作成し、「その場測定法」を用いてこれらの水素剥離挙動について検討し以下の結果を得た。

1) クラッド鋼管での水素剥離は界面に生成する硬い高Cマルテンサイト相での水素割れによって生じる。

2) 高Cマルテンサイト相は高合金からのNi及びCrの拡散によって A_{r3} 点の低下した中間相に炭素鋼のCが濃縮することによって生じる。

3) 中間相の水素割れ感受性はその硬さに依存し、硬さは炭素鋼のC量に依存する。炭素鋼のC量を低減するとともに中間相の硬さは低下し水素割れ感受性も低下する。

4) 人工海水中のカソード防食環境では固溶水素濃度は0.01 ppm以下と低いため、最も水素脆性感受性の高い中間相でも臨界水素濃度に達することはなく、実用上剥離の心配はないと考えられる。

5) 溶接による水素脆性感受性の増大はないと考えられる。

終わりに当たり、本報の発表を許可された、住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所長羽田野道春博士、本研究を進める上で終始暖かく御援助、御指導いただいた鋼管研究部長大谷泰夫博士ならびに同次長橋本保博士、試験実施で協力いただいた岡崎敏家氏に感謝いたします。

文 献

- 1) 内藤勝之, 岡田八郎, 渡辺十郎, 大西敬三, 千葉隆一: 圧力技術, 18 (1980), p. 39, p. 47
- 2) 大西敬三, 千葉隆一, 足立孝夫, 富士明良, 内藤勝之, 岡田八郎: 溶接学会全国大会講演概要, 30 (1982) 214, p. 78, 溶接学会全国大会講演概要, 30 (1982) 215, p. 80
- 3) 大西敬三, 千葉隆一, 村上賀国, 富士明良, 野村 徹, 内藤勝之, 岡田八郎: 溶接学会全国大会講演概要, 31 (1982) 143, p. 90, 溶接学会全国大会講演概要, 31 (1982) 144, p. 92
- 4) 藤井忠臣, 狭間徳一, 野村和夫, 堀田隆一, 中島宏幸: 鉄と鋼, 68 (1982), S1416, S1417
- 5) 藤井忠臣, 狭間徳一, 堀田隆一, 中島宏幸: 溶接学会全国大会講演概要, 32 (1983) 114, p. 30
- 6) 藤井忠臣, 堀田隆一: 鉄と鋼, 68 (1982), S1400
- 7) 藤井忠臣, 狭間徳一, 堀田隆一: 鉄と鋼, 68 (1982), S1401
- 8) 安田功一, 中野昭三郎, 今中拓一: 溶接学会全国大会講演概要, 32 (1983) 112, p. 26
- 9) 大前 堯, 吉田康之, 若元郁夫, 三浦 讓, 島山 久: 溶接学会全国大会講演概要, 32 (1983) 113, p. 28
- 10) 松田福久, 中川博二: 溶接学会全国大会講演概要, 33 (1983) 201, p. 88
- 11) 菊田米男, 荒木孝雄, 米田理史, 塩野啓二, 河島芳久: 溶接学会全国大会講演概要, 33 (1983) 202, p. 90
- 12) 鴻巣真二, 沢田昇龍, 東郷文孝: 鉄と鋼, 69 (1983), S588
- 13) 木下和久, 伊藤栄信: 鉄と鋼, 69 (1983), S589
- 14) 服部正司, 木下和久, 伊藤栄信, 藤田利明, 安藤政明: 溶接学会全国大会講演概要, 33 (1983) 204, p. 94
- 15) 木下和久, 服部正司, 能戸康次, 能勢二郎: 溶接学会全国大会講演概要, 34 (1984) 145, p. 94
- 16) 大前 堯, 吉田康之, 若元郁夫, 三浦 讓, 小林敏郎, 島山 久: 溶接学会全国大会講演概要, 34 (1984) 336, p. 210
- 17) 菊田米男, 荒木孝雄, 米田理史, 塩野啓二, 西川佳引: 溶接学会全国大会講演概要, 34 (1984) 337, p. 212
- 18) 糸 亮一, 吉川和夫, 岡林久喜: 溶接冶金委員会資料, No. MW-973-84 (1984)
- 19) 大前 堯, 吉田康之, 三浦 讓, 若元郁夫, 小林敏郎: 溶接冶金委員会資料, No. MW-974-84 (1984)
- 20) 森重徳男, 糸 亮一, 岡林久喜: 石川島播磨技報, 32 (1984), p. 182
- 21) 鈴木元昭, 阿部貞至: 配管技術, 11 (1988), p. 93
- 22) M. TSUJI, Y. KOBAYASHI, T. KITADA, T. TAIRA, K. UME and M. ITOH: Proc. 7th Int. Conf. on Offshore Mechanics and Arctic Engineering (1988), p. 221
- 23) 福田 隆, 島崎正英, 田原高康, 南部洋平: 日本製鋼所技報 (1988) 42, p. 96
- 24) I. Von HAGEN, P. PETERS, H. SHIERKMANN, W. WENDLER and U. ZEISLMAIR: Proc. 7th Int. Conf. on Offshore Mechanics and Arctic Engineering (1988), p. 233
- 25) J. A. COLWELL, C. J. MARTIN and R. D. MACK: Pap. Int. Corros. Forum (1988) 57
- 26) 榑田隆弘, 橋本 保: 材料とプロセス, 1 (1988), p. 1929
- 27) 榑田隆弘, 橋本 保: 材料とプロセス, 1 (1988), p. 1930
- 28) 吉沢四郎, 鶴田孝雄, 山川宏二: 防食技術, 24 (1975), p. 511
- 29) 吉沢四郎, 鶴田孝雄, 松本桂一, 山川宏二: 防食技術, 24 (1975), p. 651
- 30) 池田昭夫: 京都大学学位論文 (1981), p. 192
- 31) 金子輝雄: 京都大学学位論文 (1985), p. 42
- 32) H. W. PAXTON and T. KUNITAKE: Trans. Metall. Soc. AIME, 218 (1960), p. 1003
- 33) 小原嗣朗: 金属組織学概論 (1966), p. 55 [朝倉書店]
- 34) 大内千秋, 三瓶哲也, 小指軍夫: 鉄と鋼, 67 (1981), p. 143
- 35) 為広 博, 武田哲夫, 山田直臣, 松田昭一, 山本広一: 製鉄研究, 316 (1984), p. 26
- 36) 小若正倫: 金属の腐食損傷と防食技術 (1983), p. 87 [アグネ]
- 37) 野中英正, 岡田茂充, 山川宏二, 椿野晴繁, 木本浩規: 防食技術, 37 (1988), p. 614
- 38) 榑田隆弘, 工藤越夫, 橋本 保: 未発表
- 39) R. ASH, R. M. BARRER and J. H. PETROPOULOUS: Brit. J. Appl. Phys., 14 (1963), p. 854
- 40) 野村茂雄, 長谷川正義: 日本金属学会会報, 15 (1976), p. 563
- 41) 長谷川正義, 野村茂雄: 石油学会誌, 20 (1977), p. 36
- 42) 村田朋美: 第78・79回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1981), p. 231
- 43) W. RACZYNSKI and S. TALBOT-BESNARD: Compt. Rend C 269 (1967), p. 1252
- 44) 小原嗣朗: 金属組織学概論 (1966), p. 53 [朝倉書店]