

Cr-Mo-V 鋼多層溶接部の 水素濃度分布に及ぼす脱水素熱処理の効果

Influence of Dehydrogenation Heat Treatment on Hydrogen Distribution in Multi-layer Welds of Cr-Mo-V Steel



安部 正光 Masamitsu Abe ①
中谷 光良 Mitsuyoshi Nakatani ②
生田目 尚美 Naomi Namatame ③

あ ら ま し

当社は、石油精製プラント向け脱硫リアクターなどに用いられる Cr-Mo-V 鋼製プロセス機器の製造実績を多く有している。Cr-Mo-V 鋼溶接部は、溶接部に含まれる水素を起因とした低温割れを防止するために、溶接完了後に 350℃×4 時間に加熱保持する脱水素熱処理を施工している。ここで、外気温や加熱設備の状況により対象溶接部を 350℃の温度に保持するのが困難な場合を想定し、保持時間を長くすることにより管理が容易な低温にしても同等の効果が得られる条件で代替できると考えた。実験及び数値解析により、Cr-Mo-V 鋼溶接部の水素濃度分布及び脱水素熱処理による水素濃度低減効果を確認した。その結果、例えば 280℃の低温脱水素熱処理でも長時間加熱保持することにより、既存の条件と同等の脱水素効果を得られることを確認した。

Abstract

Hitachi Zosen has a great deal of experience fabricating process equipment for the oil refining industry, such as reactors made of Cr-Mo-V steel. Cr-Mo-V steel normally undergoes a dehydrogenation heat treatment (DHT) after welding, being held at 350 °C for 4 hours, to minimize susceptibility to cold cracking, which can occur when there is residual hydrogen in the weld. At low ambient temperatures and in other conditions or if it is unable to heat the weld sufficiently during the treatment period, it is difficult to maintain and guarantee a temperature of 350°C for 4 hours. We therefore surmised that a lower temperature DHT over a longer time period could be substituted for the standard DHT conditions and still achieve the same dehydrogenation effect. In this paper we demonstrate the use of experimental and numerical methods to measure hydrogen diffusion and the influence of low temperature DHT on Cr-Mo-V steel welds. We show that even at temperatures as low as 280°C held over longer time periods a dehydrogenation effect occurs that is equivalent to the results of the current standard conditions.

1. 緒 言

近年、石油精製プラントなどにおいてCr-Mo鋼にバナジウムを添加したCr-Mo-V鋼が、高温引張強度及び耐水素侵食性の特性により機器の高温高压条件に対応できるため脱硫リアクターなどの構成材料として用いられるようになってきている。これら高温高压機器は、

100mmを超える厚板が採用される場合も多いため低温割れ（遅れ割れ）の発生が懸念される。低温割れのうち溶接金属に生じる横割れを防止するためには、適切な熱処理が必要で過去に多くの研究が行われてきた¹⁻⁵⁾。その結果、低温割れの原因の一つである溶接部の水素量を減らすため、溶接施工現場では溶接に際して予熱、溶接完了直後に脱水素熱処理（以下、DHT：Dehydrogenation Heat Treatment）を行い、機器製造の最終段階では溶接後熱処理（PWHT：Postweld Heat Treatment）を行っている。それらの研究¹⁻⁵⁾は、Cr-Mo通常鋼溶接部に対してのもので、Cr-Mo-V鋼溶

① Hitachi日立造船㈱ 機械・インフラ本部 プロセス機器ビジネスユニット プロジェクト部

② Hitachi日立造船㈱ 事業・製品開発本部 博士(工学)、大阪大学接合科学研究所 特任准教授

③ ㈱ニチゾウテック 技術コンサルティング事業本部 構造技術部

接部の水素濃度分布及びDHTの効果を示した報告はない。一般に、バナジウムには水素トラップ効果があり、バナジウム添加鋼においては水素拡散が遅くなることが知られている^{6,8)}が、厚板多層溶接部の水素拡散挙動について検討された例はない。

本研究では、Cr-Mo-V鋼多層溶接部の低温割れのうち溶接金属に生じる横割れを対象として、その原因の一つである水素濃度分布に及ぼすDHT条件の影響を明らかにすることを目的に、水素拡散シミュレーション技術を開発した。まず、実験にてCr-Mo-V鋼多層溶接部における溶接直後及びDHT後の水素濃度分布を把握するとともに、開発した水素拡散シミュレーション手法の精度を検証した。さらに、水素濃度分布に及ぼすDHTの影響を明らかにした。

2. 実験及び数値解析方法

2.1 実験方法 図1は、試験板の寸法・形状を示す。溶接は、板厚98mmの2 1/4Cr-1Mo- 1/4V鋼 (SA542 Type D Class 4a) に対して、サブマージアーク溶接にて、予熱温度200℃以上、パス間温度250℃以下で施工した。溶接線に平行となる試験体端部には、水冷銅ジグを当て冷却することにより端部からの熱反射を防ぎ、実際のリアクターなど機器組立て時の溶接熱サイクルを再現した。表1は、実験に用いた代表的な溶接条件を示す。

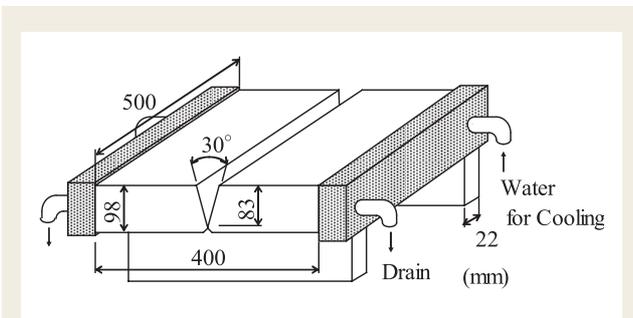


図1 試験板の寸法・形状

表1 実験に用いた溶接条件

	Single	Tandem
Current (A)	560	580, 580
Voltage (V)	31	32, 36
Welding speed (mm/min.)	300	600
Heat input (J/mm)	3124.8	3549.6

開先は、X開先で先に溶接する側 (BP (Backing Pass) 側) の開先角度を30°、開先深さを83mmとし、後に溶接する裏側 (FP (Finishing Pass) 側) は裏はつり後に溶接を行った。開先ルート面に近い部分はシングルタッチにて、それ以降の積層はタンデムタッチ (極間15mm) にて溶接施工した。裏はつりは、アークエアガウジングを用いグラインダーにて整形した。

試験体BはBP側のみ、試験体FはBP側完了後FP側まで溶接施工した。溶接パス数は、BP側で36パス、FP側で13パスとなった。

試験体は、溶接完了後、直ちに氷水、ドライアイスエタノール溶液に浸し、水素が拡散せず水素濃度分布が溶接直後のままの状態となるように-70℃以下に保持した。次に、切削液としてドライアイスエタノール溶液を用いて、試験体をドライアイスで冷却しながら長さ方向に3分割に切断した。分割した3つの試験体のうち、2体は電気炉にてそれぞれ350℃×4時間と280℃×6時間の条件でDHTを模擬した熱処理を施した。試験体Bおよび試験体Fは、それぞれ同様の分割とDHTを実施した。表2は、試験体の製作手順を示す。

表2 試験体の製作手順

No.	Content	TP-B	TP-F
1	Preheat ≥ 200 °C	○	○
2	BP side welding (Interpass ≤ 250 °C)	○	○
3	DHT	○	○*
4	Back chipping	---	○
5	Preheat ≥ 200 °C	---	○
6	FP side welding (Interpass ≤ 250 °C)	---	○
7	DHT	---	○

*: 280 °C × 6 hours by electric heater

水素濃度分布測定のための試験片は、溶接金属中央部において板厚方向に約7mm間隔で幅約12mm、溶接線方向に長さ約50mmの寸法にて採取した。試験片切り出しの際は、先に示した試験体の切断と同様に切削液にドライアイスエタノール溶液を用い、試験体をドライアイスで冷却しながら切断した。図2は、試験体Fにおける水素測定用試験片の採取位置を示す。

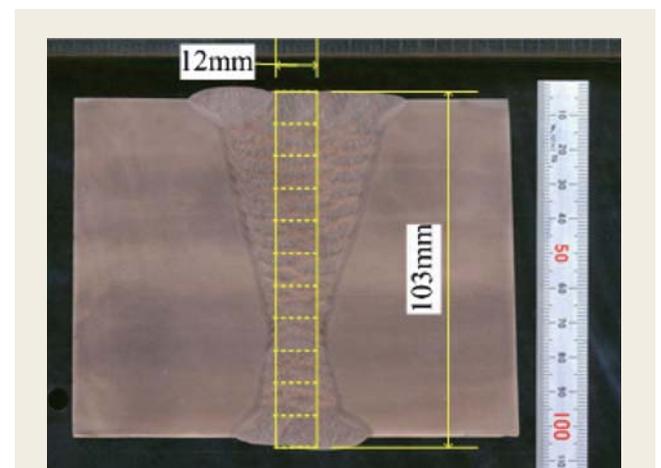
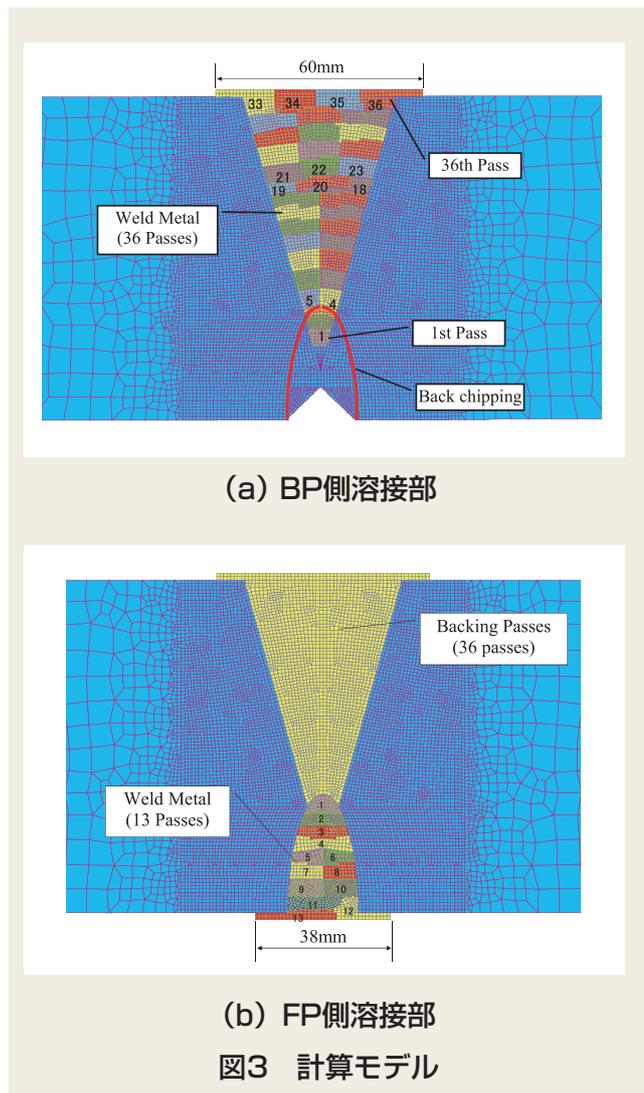


図2 水素測定用試験片の採取位置 (TP-F)

含まれる水素量は、約7×12×50mmの試験片からガスクロマトグラフ法により測定した。ガスクロマトグラフ法では、昇温速度を100 °C /hourとして500 °C

まで昇温した際に試験片から放出される水素量を測定した。

2.2 数値解析方法 水素拡散速度は、溶接速度に比べて十分に遅く、溶接線方向には水素濃度分布の差が生じないと考えられるため、二次元モデルによる有限要素法を用いた数値解析を行った。用いた解析ソフトは、ABAQUS Ver.6.9である。開先形状、溶接条件および積層パス割は、実験と同一にした。図3は、計算モデルを示す。計算精度を確保するため溶接部近傍のメッシュサイズは1mmとした。



数値解析は、まず、熱伝導解析により温度解析を行い、得られた温度場に対して水素が拡散するものとした。水素拡散は、Fickの法則に従った温度依存した質量拡散解析により計算した。表3は、熱伝導解析に用いた材料定数を示す。溶接熱源による熱量は、溶接線方向(x方向)にガウス分布で溶接線直角方向には均等に分布するものとして溶着金属に与えた⁹⁻¹⁰⁾。具体的には、溶接線方向の熱量分布は(1)式で表現し、溶着金属の溶接線直角方向は均等な分布とした。熱効率率は、平均温度上昇から算出する実験¹¹⁾を別途行った結果より55%とした。熱放散には、ステファンボルツマン則とニュートンの熱伝達則を使用した。水冷銅

ジグが接する部分の熱伝達率は、溶接線から離れた位置での実験時の温度履歴と一致するように外気に接する他の部分に比べて大きな値とした。また、溶接完了後の水素拡散を防止するために行った強制冷却時および脱水素のために行ったDHT時の熱伝達率についても実験時の温度履歴と一致するようにした。表4は、用いた熱伝達率を示す。

表3 材料定数

Density (g/mm ³)	0.008
Thermal conductivity (J/mm·°C·s)	0.05
Specific heat (J/g·°C)	0.5

表4 熱伝達率

Content	Heat transfer Coefficient (J/s·mm ² ·°C)	Ambient Temperature (°C)
No cooling surface	10×10 ⁻⁶	25
Water cooling surface	70×10 ⁻⁶	20
Forced cooling	4000×10 ⁻⁶	0
DHT	1×10 ²	Experimental value

$$q_x = q_0 \cdot \exp\left(-\frac{3x^2}{a^2}\right) \quad \dots\dots (1)$$

ただし、 q_0 は溶接熱源の式((2)式)から導出する。

$$\eta IU = A_i \int_{-\infty}^{\infty} q_0 \cdot \exp\left(-\frac{3x^2}{a^2}\right) dx = A_i q_0 a \sqrt{\pi/3} \quad \dots\dots (2)$$

q_x : 溶接線方向の熱源分布 (J/s·mm³)

x : 溶接線方向座標 (mm)

η : 熱効率 (=0.55)

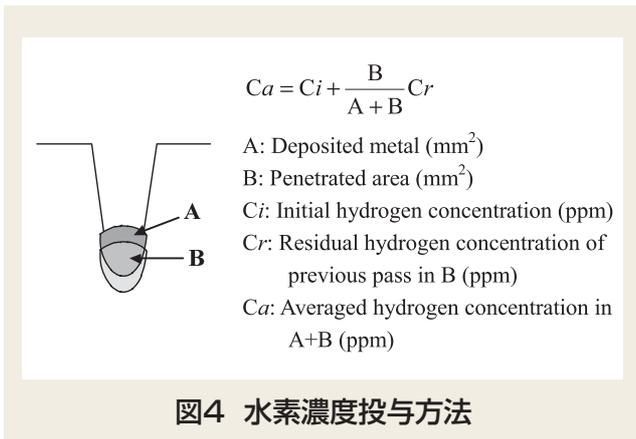
a : ガウス半径 (=25mm)

A_i : i 番目のパスの溶着金属の面積 (mm²)

I : 溶接電流 (A)

U : アーク電圧 (V)

別途実施した初期水素濃度測定実験¹²⁻¹³⁾から得られた初期水素濃度1.3ppmは、熱伝導解析で1500°C以上となった領域(溶接金属部)に与えた。図4は、水素濃度投与方法のモデルを示す。実際の現象に則して、再溶融した部分の水素濃度は、前のパスで投与され残存している水素と新たに投与される水素(1.3ppm)が溶融地内で平均化されるものとした³⁵⁾。



なお、外部境界（母材表面）節点の水素濃度は常にゼロに保たれるものとした。Fickの法則における水素の拡散定数Dは、別途実施した実験から求めたCr-Mo-V鋼の値（(3)式）^{12,14,16}を用いた。

$\theta < 300^\circ\text{C}$ 、 α -Fe中:

$$D = 0.110 \times 10^2 \exp(-9300 \times 4.18 / RT)$$

$300^\circ\text{C} \leq \theta < 500^\circ\text{C}$ 、 α -Fe中:

$$D = 1.04 \times 10^{-1} \exp(-4000 \times 4.18 / RT)$$

$500^\circ\text{C} \leq \theta$ 、 γ -Fe中:

$$D = 1.51 \exp(-11970 \times 4.18 / RT)$$

.....(3)

D: 水素の拡散定数 (mm²/s)

θ : 温度 (°C)

T: 絶対温度 (= $\theta + 273$ (K))

R: 気体定数= 8.31 (J/mol·K)

3. 実験及び数値解析結果

図5は、溶接線から比較的離れた位置（開先中央から150mmの母材表面）における実験結果と計算結果の温度履歴の比較を示す。この図は、B試験体の20パス目までの温度履歴であるが、実験値と計算値はよく一致しており、与えた入熱量、母材表面および母材端部の熱伝達率は適正であったといえる。

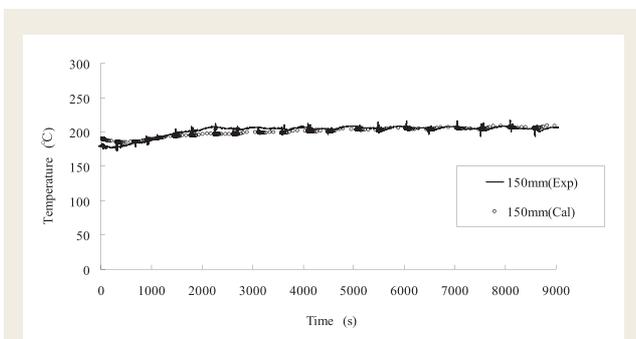


図6は、計算で得られた溶接部横断面の最高到達温度分布を示す。図中の黒線は横断面マクロ組織試験から得られた溶融線を示している。1500°C以上となった領域と実験から得られた溶融線はよく一致している。

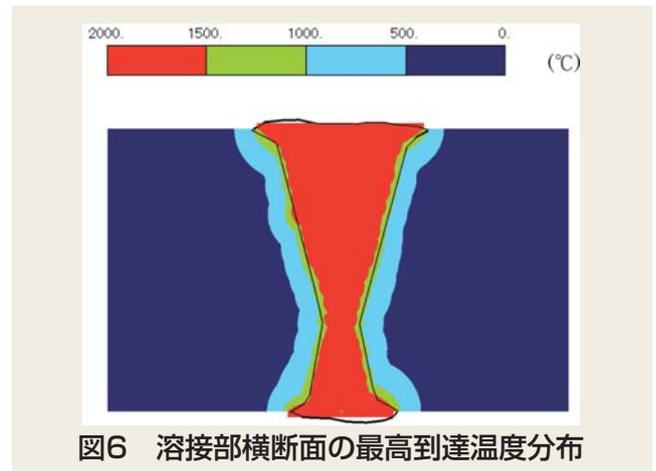
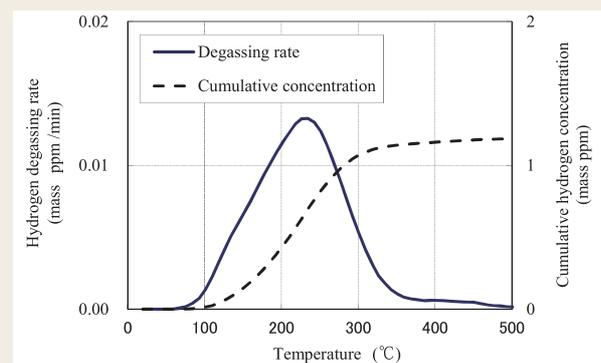


図7は、ガスクロマトグラフ法で得られた放出水素速度および累積水素量の一例を示す。測定したいずれの結果もこの図と同様に、250°C付近で放出水素速度が最大となり、累積水素量は350°C付近で一定値となった。一般の鋼材は、放出水素速度の最大値および累積水素量が一定となる温度はこれらより50°C程度低い^{7,8}。



これは、バナジウムによるトラップ効果などで温度シフトが生じていると考えられる。また、500°Cまで昇温された本試験片に含まれる水素は、完全に放出されているといえる。以下、各試験片から得られた累積水素量を各採取位置における水素量とする。

図8は、試験体Fの各計算ステップにおける水素濃度分布を示す。20パス目で溶接熱源のガウス分布中心が通過する時点の水素濃度分布をみると、この溶接パスにて1500°C以上となった領域に水素を与えているが、高い水素量が分布する領域は、前のパスの水素が拡散しきれず残存しているために溶融領域より広い範囲となっている。溶接熱源のガウス分布が通過した直後のBP側溶接終了後及びFP側溶接終了後の水素濃度分布も図示したが、水素は、溶接部近傍の最高温度がすでに1500°C以下となっても溶接部近傍に留まっている。また、最終溶接部近傍の水素濃度の最大値は、前のパスで投与された水素が溶接部近傍に残存するため、投与している1.3ppmを超えている。別途U形開先の基礎実験において、DHT条件280°C×6時間の脱水素効果は、350°C×4時間と同様であることが確認できたため、BP側溶接後に280°C×6時間のDHTを実施し、

FP側溶接後に $350^{\circ}\text{C} \times 4$ 時間のDHTを実施した。結果を比較すると、ここではFP側溶接部の方が水素濃度の最大値が低減している度合いが大きくなった。これは、FP側の開先深さが浅く溶接金属が少ないため蓄積される水素量が少なく、また母材表面に近い水素は大気に放散する時間が短くなることによると考えられる。

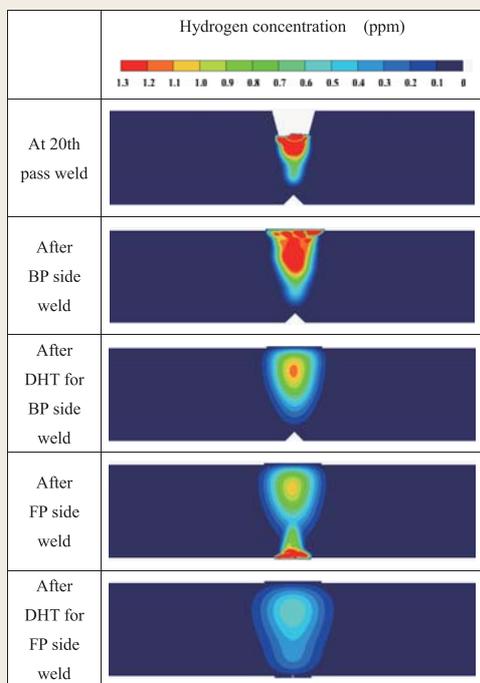
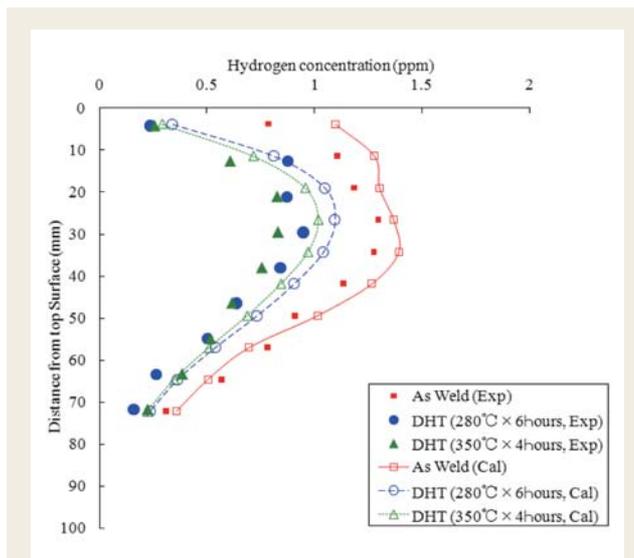


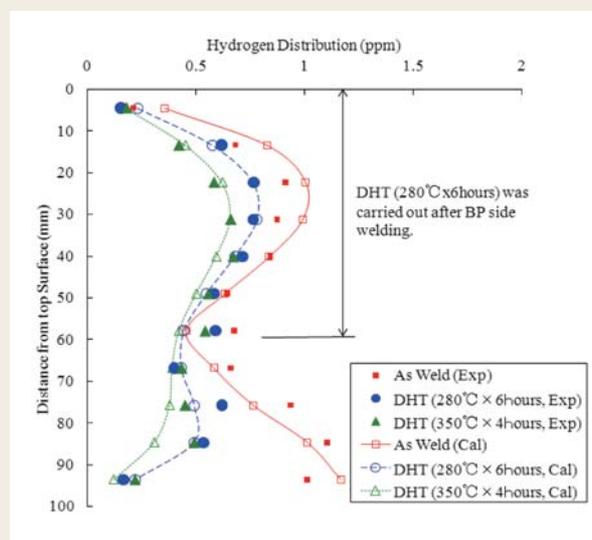
図8 各計算ステップにおける水素濃度分布(TP-F)

図9は、溶接金属中央における板厚方向の水素濃度分布を示す。実験結果はソリッドマークのプロット点で、計算結果はオープンマークのプロット点および線で示している。実験結果と計算結果はよく一致しており、本シミュレーション手法は妥当であるといえる。BP側、FP側ともに溶接終了後の水素濃度の最大値は溶接部表面から少し内部側にある。これは、過去に実施されたCr-Mo通常鋼の結果^{1-5,17)}と同じ傾向であり、溶接金属に生じる横割れを防止するためにはこの最大水素濃度を低減する必要がある。また、溶接完了後の最終溶接部表面近傍においてDHTによる水素量の低減効果は大きい。これは、前述のように母材内部への水素拡散だけでなく母材表面から水素が大気に放散するためと考えられる。

試験体Bにおいて溶接部表面から少し内部側にある水素量の最大値は、DHTにより溶接直後から比べて7割程度まで小さくなっている。DHT条件による水素濃度低減の効果は、 $280^{\circ}\text{C} \times 6$ 時間と $350^{\circ}\text{C} \times 4$ 時間を比較すると、 $350^{\circ}\text{C} \times 4$ 時間の方が若干大きい結果となった。水素拡散は温度と時間に支配されるため、 280°C でもさらに長時間保持すれば、より水素は拡散し最大水素量は低減し、 $350^{\circ}\text{C} \times 4$ 時間と同等の効果を得ることができるといえる。厚板の母材内部における水素量を低減させるためには保持時間も重要な因子となる。



(a) 試験体B



(b) 試験体F

図9 溶接金属中央における板厚方向の水素濃度分布

4. 結 言

Cr-Mo-V鋼多層溶接部の水素濃度分布およびDHT条件の影響を実験にて明らかにするとともに、その水素拡散を数値計算にてシミュレーションする技術を開発した。本手法は、溶接完了直後の溶接部の水素濃度分布をシミュレーションできるとともに、任意の温度、時間を用いたDHT条件による脱水素効果を予測することができる。また、その計算精度は、同等な脱水素効果で異なるDHT条件を選定するために十分実用的なものである。得られた結果を以下に示す。

- (1) Cr-Mo-V鋼の水素放出速度は通常鋼に比べ遅いことをガスクロマトグラフ法による実験により明らかにした。

- (2) X開先多層溶接部の水素濃度分布を実験的に明らかにした。
- (3) 熱伝導解析と質量拡散解析を連動させた水素拡散シミュレーション技術を確立し、その計算精度を検証した。
- (4) 溶接部の熱履歴と水素の投与方法を実際の現象に則して模擬したため、水素拡散シミュレーションの計算精度は実用上十分なものである。
- (5) 厚板の多層溶接部では、最終溶接部の板表面から少し内部で水素量が最大となった。
- (6) 350℃×4時間と280℃×6時間のDHTでは、350℃×4時間の方が水素量の低減効果は大きい。しかしながら、280℃でもより長時間DHTすれば、350℃の場合と同等の水素濃度低減が可能となる。
- (8) 土田武広ほか: V添加高強度鋼の水素吸蔵挙動と微細組織の関係, 鉄と鋼, **2002**, 88 (11), 771-778
- (9) 寺崎俊夫ほか: ビードオンプレート溶接で生じる残留応力・溶接変形の高精度数値解析手法に関する研究, 日本造船学会論文集, **2002**, 191, 239-245
- (10) 寺崎俊夫, 山川大祐: 突合せ溶接継手に生じる残留応力・溶接変形の数値解析方法に関する研究, 日本造船学会論文集, **2003**, 194, 211-217
- (11) 寺崎俊夫, 石本憲司: 局部予熱施工における熱サイクルの予測式について, 溶接学会論文集, **1991**, 9 (3), 446-451
- (12) M.Nakatani et al: Estimation of Hydrogen Diffusivity in Cr-Mo-V Steel Welds-Influence of Dehydrogenation Heat Treatment on Hydrogen Distribution in Multi-layer Welds of Cr-Mo-V Steel (Report1) -, IIW Doc.X-1673-10, **2010**

参考文献

- (1) 内木虎蔵ほか: 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), 溶接学会誌, **1974**, 43 (7), 714-725
- (2) 西尾安弘ほか: 厚板溶接部の溶接割れ防止の研究 (第1報) - 溶接金属中の拡散性水素の分布と後熱処理によるその変化, 溶接学会誌, **1975**, 44 (4), 345-350
- (3) 高橋英司, 岩井健治: 横割れの発生と残留応力, 拡散性水素濃度との関係 - 低温溶接後熱処理による2 1/4Cr-1Mo鋼厚板突合わせ溶接部の横割れ防止について (第1報) -, 溶接学会誌, **1979**, 48 (10), 865-872
- (4) 高橋英司ほか: 水素濃度と溶接施工条件との関係 - 低温溶接後熱処理による2 1/4Cr-1Mo鋼厚板突合わせ溶接部の横割れ防止について (第2報) -, 溶接学会誌, **1980**, 49 (2), 129-136
- (5) 高橋英司ほか: 低温溶接後熱処理時の水素濃度変化と処理条件との関係 - 低温溶接後熱処理による2 1/4Cr-1Mo鋼厚板突合わせ溶接部の横割れ防止について (第3報) -, 溶接学会誌, **1980**, 49 (4), 242-247
- (6) 下村順一ほか: V添加2 1/4Cr-1Mo鋼の肉盛溶接部の剝離割れ特性, 鉄と鋼, **1989**, 75 (5), 798-805
- (7) 樽井敏三, 山崎真吾: 高強度鋼の遅れ破壊評価方法と遅れ破壊克服技術, 鉄と鋼, **2002**, 88 (10), 612-619
- (13) 寺崎俊夫ほか: 多層溶接継手の水素濃度分布におよぼす溶接諸条件の影響 (第2報) - 溶接金属横割れ防止のためのアルゴリズムについて -, 溶接学会誌, **1982**, 51 (10), 860-867
- (14) 藤井忠臣, 野村和夫: 2 1/4Cr-1Mo鋼の水素拡散係数の温度依存性, 鉄と鋼, **1984**, 70, 104-111
- (15) C.Sykes et al: Hydrogen in Steel Manufacture, Journal of the Iron and Steel Institute, **1947**, 156, 155-180
- (16) E.W.Johnson, M.L.Hill: The Diffusivity of Hydrogen in Alpha Iron, Transactions of the Metallurgical Society of AIME, **1960**, 218 (12), 1104-1112
- (17) 寺崎俊夫ほか: 多層溶接継手の水素濃度分布におよぼす溶接諸条件の影響 (第2報), 溶接学会誌, **1982**, 51 (10), 860-867

【文責者連絡先】

Hitz日立造船(株) 機械・インフラ本部
プロセス機器ビジネスユニット
プロジェクト部 溶接技術G
安部正光
Tel : 0968-78-2143 Fax : 0968-78-4416
e-mail : abe_m@hitachizosen.co.jp

Hitachi Zosen Corporation
Machinery & Infrastructure Headquarters
Process Equipment Business Unit
Project Execution Department
Welding Engineering Group
Masamitsu Abe
Tel : +81-968-78-2143 Fax : +81-968-78-4416
e-mail : abe_m@hitachizosen.co.jp



安部正光



中谷光良



生田目尚美