

技術論文

# 高圧H<sub>2</sub>S腐食環境に耐える表層低硬度耐サワーラインパイプ用鋼

## Sour-Resistant Line Pipe Steel Preventing Local Hard Zone for Severe Sour Service

藤城泰志\*  
Taishi FUJISHIRO  
村木太郎  
Taro MURAKI

吉村信幸  
Nobuyuki YOSHIMURA  
濱田昌彦  
Masahiko HAMADA  
原卓也  
Takuya HARA

### 抄 録

石油・ガス産業において、天然ガス輸送用のパイプラインは硫化水素 (H<sub>2</sub>S) ガスを含む腐食環境 (サワー環境) にさらされる場合がある。サワー環境では、ラインパイプに硫化物応力割れ (SSC: Sulfide Stress Cracking) と呼ばれる水素脆化が生じることが知られている。これまで、サワー環境で使用される低合金炭素鋼の要求特性や試験法に関するガイドラインが確立され、耐 SSC 性能に優れた耐サワーラインパイプ用鋼が開発されてきた。しかしながら、最近ではさらに過酷な高圧の H<sub>2</sub>S を含有するサワー環境でもラインパイプが使用されるようになってきており、ラインパイプの内表面から SSC が発生するリーク事故が起きた。本稿では、高圧 H<sub>2</sub>S 環境下でも使用可能なラインパイプ用低合金鋼の開発に向けて、SSC 感受性に対する割れ臨界硬さ、水素侵入量、金属組織、製造技術の観点から取り組んだ最近の研究を紹介する。

### Abstract

In the oil and gas industry, pipelines for natural gas transportation are exposed to wet H<sub>2</sub>S environments (sour environments) in some cases. Sulfide stress cracking (SSC), a type of hydrogen embrittlement, is a major issue for line pipes exposed to sour environments. There are some guidelines on the test methods and material requirements for low-alloy carbon steel used in sour environments and sour-resistant line pipes with SSC resistance have been developed. However, SSC occurred in sour-resistant line pipes used for high-pressure H<sub>2</sub>S environments. This paper describes recent research efforts to develop low-alloy steels for line pipes that can be used in high-pressure H<sub>2</sub>S environments from the viewpoints of hardness criteria for SSC susceptibility, hydrogen absorption, microstructure, and steel manufacturing technology.

## 1. 緒 言

石油・天然ガス輸送用のパイプラインはしばしば硫化水素 (H<sub>2</sub>S) ガスを含む腐食環境 (サワー環境) にさらされる場合がある。H<sub>2</sub>S は水素侵入促進剤であり鋼中への水素侵入量を増加させるため、サワー環境は最も過酷な水素脆化環境となる。このため、大気腐食環境下で生じる他の水素脆化 (例えば、高強度ボルト鋼の遅れ破壊) と比較して、ラインパイプの水素脆化は低強度の鋼にも発生する。サワー環境から鋼中に侵入した水素は、水素誘起割れ (HIC: Hydrogen Induced Cracking) や硫化物応力割れ (SSC: Sulfide Stress Cracking), SOHIC (Stress Oriented HIC) などの水素脆化を引き起こす<sup>1,2)</sup>。SSC は 1950 年頃から問題になり始め<sup>3)</sup>、そ

の後精力的に研究され、1943 年にはサワー環境下における腐食、割れ問題を解決するため NACE (National Association of Corrosion Engineers) が設立された。NACE での活動により、1975 年にはサワー環境での材料選択基準 NACE MR 0175/ISO15156<sup>4)</sup> の原型、1977 年にはサワー環境での材料の割れ抵抗性を評価するための試験法 NACE TM0177<sup>5)</sup>、最近では 2016 年に 4 点曲げ試験法 NACE TM0316<sup>6)</sup> が規格化された。NACE は 2021 年に SSPC (The Society for Protective Coatings) と統合し、AMPP (The Association for Materials Protection and Performance) が設立されたが、現在の AMPP においても NACE 規格の改訂は続けられている。

SSC の感受性は H<sub>2</sub>S 分圧 (pH<sub>2</sub>S) と鋼材の硬度に影響を受けることが知られており<sup>7,8)</sup>、pH<sub>2</sub>S と鋼材の硬度が高くな

\* 鉄鋼研究所 高韌性鋼材研究部 高機能化研究室 主幹研究員 博士(工学) 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

るほど SSC が生じやすくなる (図 1)。NACE MR0175/ISO 15156 にはサワー環境の過酷度を示す pH-pH<sub>2</sub>S 図 (図 2) が示され、サワー環境の厳しさに応じて低合金炭素鋼の降伏強度や硬度といった材料特性が要求される。各領域 1, 2, 3 は、実験的な SSC 試験結果<sup>9)</sup> に基づいて分けられており、各領域 1, 2, 3 における鋼材の硬度上限はそれぞれ 300 Hv, 280 Hv, 250 Hv とされている。

しかしながら、近年ではラインパイプ用の低合金炭素鋼が 1000kPa (10bar) を超える高圧 H<sub>2</sub>S 環境でも使用されるようになり、そのような厳しいサワー環境で SSC が発生することが明らかになってきた<sup>10-13)</sup>。また、SSC が発生したラインパイプの内表面には、表層 ~0.5mm 程度に 250Hv 超

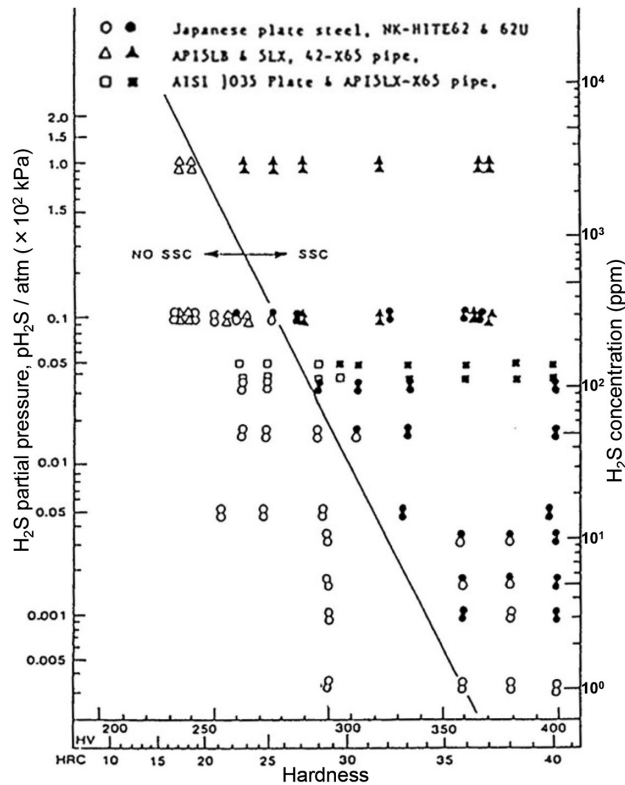


図 1 SSC 感受性に及ぼす鋼材の硬度と pH<sub>2</sub>S の影響<sup>7, 8)</sup>  
Relations between hardness, H<sub>2</sub>S partial pressure, and SSC susceptibility<sup>7, 8)</sup>

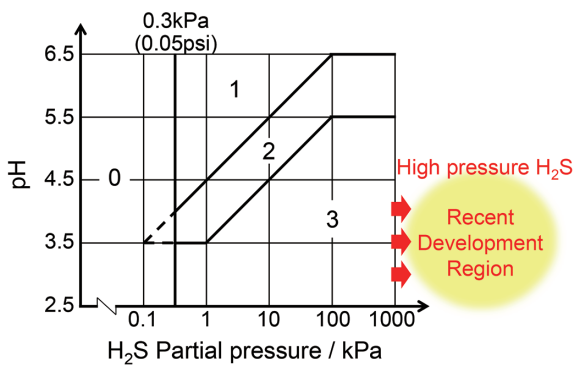


図 2 低合金炭素鋼の SSC 感受性に対するサワー環境の過酷度<sup>4)</sup>  
Regions of environmental severity with respect to the SSC of carbon and low-alloy steels<sup>4)</sup>

の硬い LHZ (Local Hard Zone) (Hard spot, Hard layer と同じ) が観察された。したがって、高圧 H<sub>2</sub>S 環境下における SSC 感受性や割れ臨界硬さ、ラインパイプ表面における局所微小硬さやマイクロ組織を理解することが重要である。

低合金炭素鋼には様々な金属組織があり、鉄鋼材料の硬さと密接に関連している。表 1 は、ラインパイプに用いられる低合金炭素鋼に観察されるマイクロ組織の模式図と名称を示している。組織の名称は、フェライトの形状やセメントタイトの析出形態に基づいて定義されている<sup>14-16)</sup>。ラインパイプ用の鉄鋼材料は強度、靱性、溶接性に優れた特性を引き出すため、その化学成分は一般的に炭素濃度を下げた極低炭素鋼としている。このため、比較的炭素濃度の高い鋼に観察される板状のフェライト相からなる下部ベイナイトやレンズマルテンサイトは生成しない。ポリゴナルフェライト ( $\alpha_p$ ) は、大部分が再結晶したフェライトで、等軸かつ多角体の形状を有する。擬ポリゴナルフェライト ( $\alpha_q$ ) は、結晶粒の形状が不規則で凹凸があり、ポリゴナルフェライトよりも低温で形成される。その結晶粒は旧オーステナイト ( $\gamma$ ) 粒界を超えて形成され、大部分が回復している。ウイドマンステッテンフェライトまたはアシキュラーフェライト ( $\alpha_w$ ) は、針状の形状を持つフェライトである。グラニューラーベイナイト ( $\alpha_B$ ) は、塊状のベイニティックフェライトからなり、欠陥を含む下部組織を持つが、大きく回復して

表 1 低合金炭素鋼におけるマイクロ組織の模式図と名称<sup>14-17)</sup>  
Schematic drawing of microstructures and nomenclatures<sup>14-17)</sup>

Schematics	Nomenclatures			This study
	Atlas for Bainitic Microstructures Vol.1	Ohmori et al.	BAINITE IN STEELS	
	$\alpha_p$ Polygonal Ferrite			$\alpha_p$ Polygonal Ferrite
	$\alpha_q$ Quasi-polygonal $\alpha$			$\alpha_q$ Quasi-polygonal $\alpha$
	$\alpha_w$ Widmanstätten $\alpha$ Acicular $\alpha$			$\alpha_w$ Widmanstätten $\alpha$ Acicular $\alpha$
	$\alpha_B$ Granular bainitic $\alpha$			$\alpha_B$ Granular bainite
	$\alpha'_{UB}$ Bainitic Ferrite	Upper bainite, BI	$\alpha_{ub}$ Upper bainite	$\alpha'_{UB}(BI)$ Lath-type upper bainite (BI)
		Upper bainite, BII		$\alpha_{UB}(BII)$ Lath-type upper bainite (BII)
		Upper bainite, BIII	$\alpha_{lb}$ Lower bainite	$\alpha_{LB}(BIII)$ Lath-type lower bainite (BIII)
		Lower bainite		$\alpha_{LB}$ Plate-type lower bainite
	$\alpha_{TM}$ Tempered Martensite			$\alpha_{TM}$ Tempered Martensite
	$\alpha'_M$ Dislocated cubic Martensite			$\alpha'_M$ Dislocated cubic Martensite

おり、ラスがないように観察される。ベイナイトは、ベイニティックフェライト ( $\alpha'_B$ ) とセメンタイト ( $\theta$ )、M-A 相 (Martensite-Austenite constituent) の形態によって様々なタイプに分けられる。BI タイプの上部ベイナイト ( $\alpha_{UB}(BI)$ ) はラス状のベイニティックフェライトとラス間に形成された残留オーステナイト ( $\gamma_r$ ) または M-A からなり、BII タイプの上部ベイナイト ( $\alpha_{UB}(BII)$ ) は、ラス状のベイニティックフェライトとラス間に析出したセメンタイトからなる。BIII タイプの上部ベイナイト ( $\alpha_{UB}(BIII)$ ) はラス状のベイニティックフェライトとラス内に析出したセメンタイトからなり、ベイニティックフェライトの形状に着目すると上部ベイナイト<sup>15)</sup>であるものの、セメンタイト析出位置に着目して下部ベイナイト<sup>16)</sup>と分類されることもある。本稿ではターミノロジーの混乱を避けるためこのベイナイトはラス状下部ベイナイト ( $\alpha_{LB}(BIII)$ ) と称することとする<sup>17)</sup>。焼戻しマルテンサイト ( $\alpha'_{TM}$ ) はマルテンサイトラス内にセメンタイトが析出したマイクロ組織であり、マルテンサイト ( $\alpha'_M$ ) は、炭素が過飽和固溶した転位密度の非常に高い bct 構造のマルテンサイトである。

本稿では、高圧 H<sub>2</sub>S 環境下で使用可能な耐サワーラインパイプ用鋼を開発するため、まず高圧 H<sub>2</sub>S 環境下における SSC の割れ臨界硬さおよび臨界水素量を調査した結果を示す。また、ラインパイプ用の低合金炭素鋼で得られる各種マイクロ組織の固有硬さを整理し、SSC の割れ臨界硬さと比較した。さらに、優れた鋼材の性能と生産効率を両立する制御圧延・制御冷却技術である TMCP (Thermo-Mechanical Control Process) によって SSC が発生しないマイクロ組織とするための表層低硬度耐サワーラインパイプ用鋼の製造技術について記述する。

## 2. 高圧 H<sub>2</sub>S 環境における SSC 割れ臨界硬さ調査

SSC が発生する割れ臨界硬さと臨界水素量を明確化するため、様々な硬さの低合金炭素鋼を準備した。表 2 に供試鋼の化学組成および炭素等量 (Ceq: Carbon equivalent) を示す。

### 2.1 SSC 割れ臨界硬さ

SSC の発生する割れ臨界硬さを明らかにするため、種々の硬さを有する焼戻しマルテンサイトを作製した。表 2 に示す化学組成を有する厚さ 30mm の鋼塊を鑄造スラブから採取し、実験室で図 3 に示す TMCP および焼戻し処理を

表 2 実験室での SSC 評価に用いた供試鋼板の化学成分  
Chemical compositions of plate materials used for laboratory evaluations

(mass%)					
Fe	C	Si	Mn	Others	Ceq
bal.	0.04	0.2	1.4	Ni, Cr, Mo, Nb, Ti	0.4
	0.05	0.3	1.6		

施した。まず鋼塊を 1250°C に加熱してオーステナイト化し、8mm 厚に制御圧延した後に、100°C/s 以上の冷却速度で加速冷却してマルテンサイト変態させた。次に、制御圧延・制御冷却した鋼板を、300~700°C の温度に焼戻し、10分~4時間熱処理して図 4 に示す様々な硬さを持つ焼戻しマルテンサイト鋼を作製した。供試鋼の硬さは焼戻し温度および焼戻し時間の増加とともに低下している。なお、本研究では低合金低炭素鋼の局所的な最高硬さを評価するため、ピッカース硬さ試験の荷重を 0.1kg として試験時に測定される圧痕のサイズを小さくしている。

TMCP および焼戻し処理の後、鋼板から鋼管へ冷間成形する際のひずみを模擬するため、2%の引張予ひずみを加えた。2%のひずみは、例えば外径 (D) が 36 インチ (914.4 mm)、肉厚 (t) が 20mm の鋼管を成形する際の平均的なひずみである肉厚とパイプ径の比 (t/D) 0.02 に相当する。

図 5 に SSC 試験 (NACE TM0316 に準拠した 4 点曲げ試験) 結果を示す。本研究における 4 点曲げの負荷応力は 90% AYS (Actual Yield Stress) とした。図中の赤い × 印は SSC の発生、青い丸印は SSC の発生しなかった結果をそれぞれ示しており、硬さが 250Hv (0.1kg) 以下の供試鋼には、H<sub>2</sub>S 分圧にかかわらず SSC は発生しなかった。この結果は、H<sub>2</sub>S 分圧が 1bar から 16bar (100kPa から 1600kPa) に上昇しても、SSC 発生の硬さ上限は変化しないことを示しており、

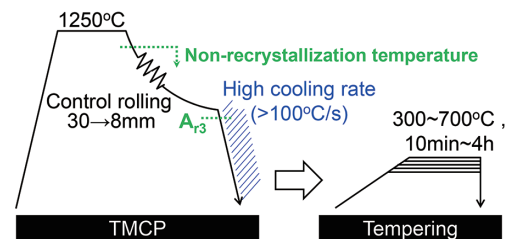


図 3 実験室で作製した供試鋼板の TMCP および焼戻し処理の模式図<sup>17)</sup>

Schematic drawing of TMCP and tempering conditions of the plate materials made in the laboratory<sup>17)</sup>

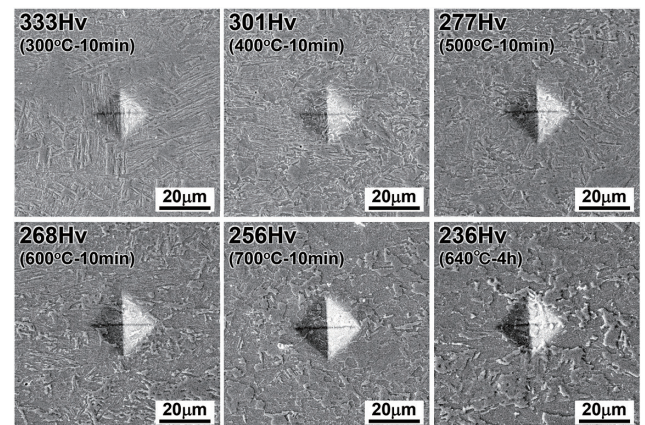


図 4 供試鋼板の SEM 像および微小ピッカース硬さ (荷重 0.1kg)<sup>17)</sup>

Examples of SEM images and microhardness (0.1kg loads) of test materials<sup>17)</sup>

同様の結果は嶋村ら<sup>13)</sup>によっても示されている。本検討結果と過去に谷山ら<sup>7)</sup>の提案した SSC 感受性に及ぼす鋼材の硬度と pH<sub>2</sub>S の影響 (図 1) をあわせると図 6 が得られ、サワー環境における SSC 割れ臨界硬さは H<sub>2</sub>S 分圧が高圧化するほど低下するものの、1 bar (100kPa) 以上では 250Hv 一定になることがわかった<sup>17)</sup>。

ここで、上述した SSC 割れ臨界硬さについては、サワー環境 (水素脆化環境) がさらに過酷化してもその値が変わらないかという工業的な課題に直面するとともに、250Hv という固有値と SSC 発生に関する学術的解明が求められる。前者については水素量をさらに増加させた過酷な環境での試験結果を本稿で示す。後者の機構解明については今後の課題であるが、朝日ら<sup>18)</sup>や山根ら<sup>19)</sup>、近年の嶋村ら<sup>13)</sup>による SSC 発生機構に関する調査から表面の腐食による応力の拡大 (応力拡大係数 K 値の増加)、ならびに H<sub>2</sub>S 存在下 (すなわち過酷な水素脆化環境下) における材料の破壊靱性値 (水素脆化した材料の破壊靱性値である K<sub>ISSC</sub> や K<sub>III</sub> 等) が密接に関係していると考えられる。

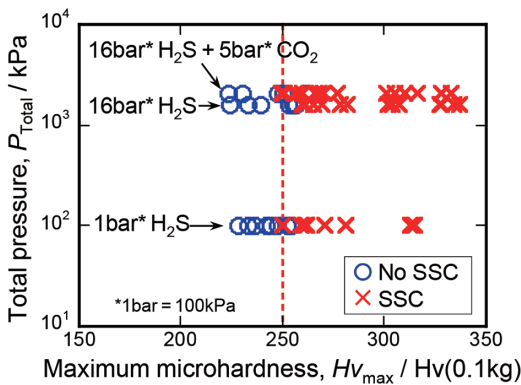


図 5 4 点曲げ試験結果 (SSC 感受性に及ぼす鋼材の最高硬さ (Hv<sub>max</sub>) と試験圧力の影響)<sup>17)</sup>  
Four-point bending test results regarding the relation between maximum microhardness (Hv<sub>max</sub>) and total pressure<sup>17)</sup>

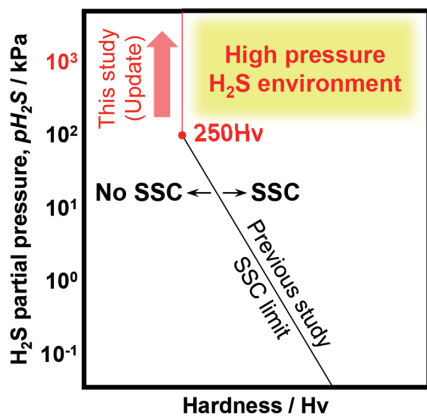


図 6 SSC 感受性に及ぼす鋼材の硬度と高圧 (16bar) まで拡大した pH<sub>2</sub>S の影響  
Relations between hardness, H<sub>2</sub>S partial pressure up to 16 bar, and SSC susceptibility

## 2.2 SSC 臨界水素量

SSC は水素脆化の一形態であるため、水素量が増加すると SSC 感受性は高まる。このため、SSC 割れ臨界硬さ 250 Hv 以下の鉄鋼材料に SSC を生じさせる臨界水素量が存在するか否かは工業的に極めて重要な論点となる。ここでは、実験室で可能な限り水素侵入量を増加させた際の SSC 感受性の調査結果を示す。

高圧 H<sub>2</sub>S 環境下における水素量は木村ら<sup>20)</sup>によって測定されたことがあり、電気化学的水素透過法<sup>21,22)</sup>により測定した水素透過電流は H<sub>2</sub>S 分圧や CO<sub>2</sub> 分圧の増加によって 40 μA/cm<sup>2</sup> 程度まで増加する結果が得られている。これに対して、本研究では、水素の吸収を促進し、SSC の臨界水素量を明らかにするために、水素侵入が促進される H<sub>2</sub>S 環境において -1.2V vs. 銀-塩化銀電極 (飽和 KCl) (以下、Ag/AgCl) の電位を印加して強制的に水素チャージ (陰極チャージ) し、水素透過係数を測定した。図 7 に電気化学的水素透過法の概略図を示す。試験溶液は NACE TM0177 規格に示されている最も厳しい試験溶液である NACE solution A を用いた。溶液組成は 5.0wt%NaCl+0.5wt%CH<sub>3</sub>COOH (初期 pH2.7)、試験ガスは常圧の純 H<sub>2</sub>S ガス (1 bar H<sub>2</sub>S) とした。試験片面積は 2 cm<sup>2</sup>、試験片厚さは 1 mm である。各試験片の表面は、機械研磨、電解研磨の後、片面を Watt 浴でニッケル (Ni) を電解めっきした<sup>22)</sup>。水素引き抜き側 (陽極側) の溶液には 0.1N NaOH 水溶液を用い、試験片を +0.148V vs. Ag/AgCl に定電位分極し、Ni めっき上の不動態電流密度が 0.5 μA/cm<sup>2</sup> 以下に達した後、水素導入側の試験セルに試験溶液を注ぎ、水素透過試験を開始した。試験温度は 25±1℃ とし、比液量 (試験片表面積に対する溶液量の比) は 100 ml/cm<sup>2</sup> とした。水素透過電流密度 (J) と試験片の厚さ (L) から水素透過係数 (JL) (μA/cm)<sup>23,24)</sup> を計算し、自然浸漬した場合と陰極チャージした場合の水素透過係数を比較した。自然浸漬時の電位 (腐食電位) は約 -0.6V vs. Ag/AgCl であった。

図 8 に水素透過係数の経時変化を示す。水素透過係数は -1.2V vs. Ag/AgCl の陰極チャージ (水素チャージ) により増加し、50 μAcm<sup>-1</sup> 以上の値が得られた。15 bar (1500 kPa)

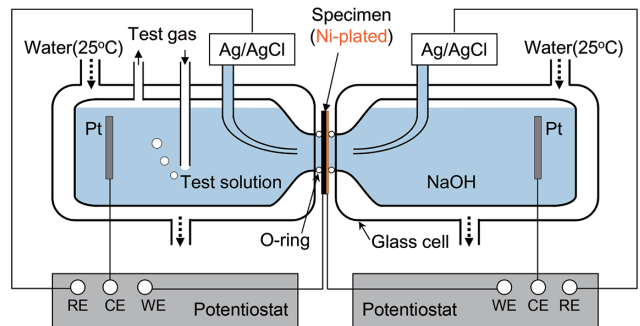


図 7 電気化学的水素透過試験法の模式図<sup>17)</sup>  
Schematic drawing of the test apparatus for hydrogen permeation<sup>17)</sup>

の H<sub>2</sub>S 分圧下での水素透過係数は約 20 μAcm<sup>-1</sup> (木村ら<sup>20</sup>の結果から板厚を乗じて導出)と報告されているため、H<sub>2</sub>S 環境下において -1.2V vs. Ag/AgCl でカソード分極した場合の水素透過係数は、これまで高圧 H<sub>2</sub>S 環境下で測定された水素透過係数よりもはるかに高い値であることがわかる。

続いて、SSC 発生の臨界水素量を調べるため、実験室で作製した様々な硬さの供試鋼を用いて、水素チャージしながら 4 点曲げ試験により SSC 感受性を評価した。試験溶液は NACE Solution A を用い、負荷応力は 90% AYS とした。図 9 中の赤い × 印は SSC 発生、青い丸印は SSC 発生しなかった結果である。なお、高 pH<sub>2</sub>S (16 bar) 下での SSC 試験結果は、過去の報告<sup>20</sup> から 20 μAcm<sup>-1</sup> 付近にプロットした。図 9 に示すように、250 Hv (0.1 kg) 以下の供試鋼は、たとえ水素透過係数を 55 μAcm<sup>-1</sup> まで高めても SSC は発生しなかった。以上から、250 Hv (0.1 kg) 以下の低合金炭素鋼の臨界水素量は 55 μAcm<sup>-1</sup> 超であるか、いくら水素量を増加させても (負荷応力を規格通りの 90% AYS とした場合は) SSC が生じないことを示唆する結果が得られた。

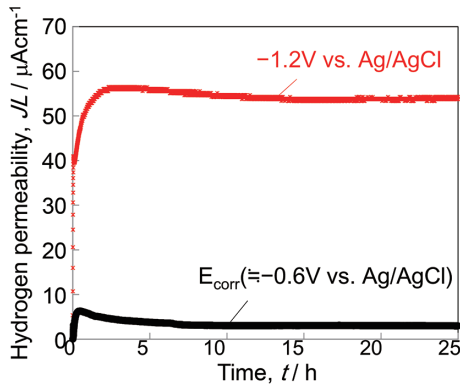


図 8 NACE solution A 浸漬 (E<sub>corr</sub>) および水素チャージ条件 (-1.2V vs. Ag/AgCl) 下における水素透過係数の経時変化<sup>17)</sup>

Time dependence of hydrogen permeability under NACE solution A (E<sub>corr</sub>) and NACE solution A with cathodic hydrogen charging (-1.2V vs. Ag/AgCl)<sup>17)</sup>

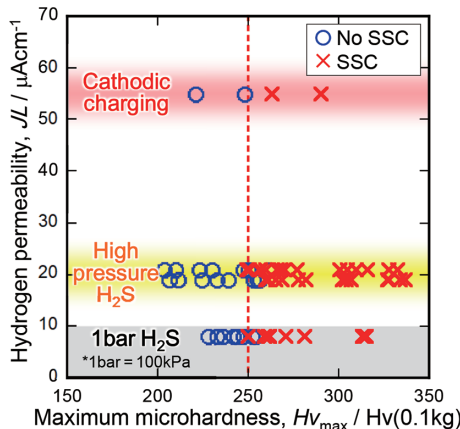


図 9 4 点曲げ試験結果 (SSC 感受性に及ぼす鋼材の最高硬さ (Hv<sub>max</sub>) と水素透過係数の影響)<sup>17)</sup>

4PB test results regarding the relation between maximum microhardness (Hv<sub>max</sub>) and hydrogen permeability<sup>17)</sup>

### 3. 各金属組織の固有硬さと SSC 割れ臨界硬さ

ラインパイプに用いられる低合金炭素鋼の各金属組織の固有硬さを調査するため、様々な金属組織を実験室で造り分け、硬さを測定した。表 2 に示す化学組成の低合金炭素鋼から、厚さ 0.7 mm、幅 10 mm、長さ 80 mm の板状試験片を採取し、図 10 に示す熱処理を実験室の熱サイクル試験により施した。熱処理後、ビッカース硬さを測定し、ミクロ組織を光学顕微鏡および SEM により観察した。

各温度で等温変態させた供試鋼のビッカース硬さを図 11 に示す。500℃ 以上で変態した供試鋼の硬さは 250 Hv (0.1 kg) 以下であり、450℃ で変態させた供試鋼のみが 250 Hv (0.1 kg) 以上の硬さを示した。

表 3 に表 1 で示した金属組織の模式図と組織名、各温度で等温変態した供試鋼の光学顕微鏡像および SEM 像を示す。供試鋼のミクロ組織および下部組織から、650℃ で変態させた供試鋼には、ポリゴナルフェライト (α<sub>p</sub>)、擬ポリゴナルフェライト (α<sub>q</sub>)、ウイドマンステッテンフェライトまたはアシキュラーフェライト (α<sub>w</sub>) が観察された。なお、650℃ で等温保持した供試鋼には焼戻しマルテンサイト (α<sub>TM</sub>) も観察されるが、α<sub>TM</sub> は 650℃ で変態したのではなく、等温保持後に冷却した際に低温で変態したものである。600℃ で変態した供試鋼には、ウイドマンステッテンフェライトまたはアシキュラーフェライト (α<sub>w</sub>) とグラニユラーベイナイト (α<sub>B</sub>) が観察された。550℃ 以下で変態した供試鋼

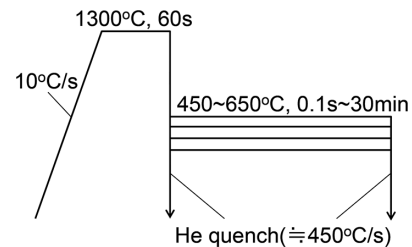


図 10 熱サイクル試験条件の模式図 (等温保持により各金属組織を作製するための実験室熱処理)<sup>17)</sup>

Schematic drawing of the thermal cycle testing conditions used to measure the specific hardness of each microstructure<sup>17)</sup>

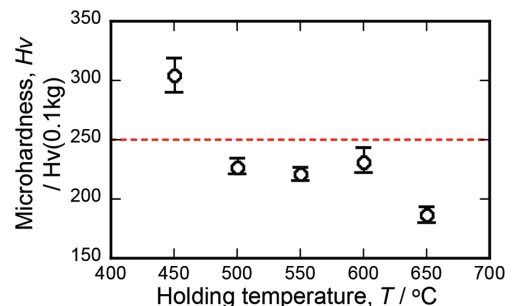


図 11 各温度 (450, 500, 550, 600, 650℃) で変態した供試鋼の硬さ<sup>17)</sup>

Vickers hardness of the tested steels transformed at 450, 500, 550, 600, and 650°C<sup>17)</sup>

表 3 ミクロ組織の模式図と名称ならびに供試鋼の光学顕微鏡像と SEM 像

Schematic drawing of microstructures, nomenclatures, optical micrographs, and SEM images of tested steel materials

Schematics	Nomenclatures	Microstructure	
	$\alpha_p$ Polygonal Ferrite		
	$\alpha_q$ Quasi-polygonal $\alpha$		
	$\alpha_w$ Widmanstätten $\alpha$ Acicular $\alpha$		
	$\alpha_B$ Granular bainite		
<hr/>			
	$\alpha_{UB}(BI)$ Lath-type upper bainite (BI)		
	$\alpha_{UB}(BII)$ Lath-type upper bainite (BII)		
	$\alpha_{LB}(BIII)$ Lath-type lower bainite (BIII)		
	$\alpha_{TM}$ Tempered Martensite		


には、ベイナイトまたはマルテンサイトが観察された。高倍率 SEM 像により観察される各下部組織から各ミクロ組織を分類すると、550°Cで変態したベイナイトはラス間に残留オーステナイト ( $\gamma_r$ ) または M-A が生成した BI タイプの上部ベイナイト ( $\alpha_{UB}(BI)$ ) に分類された。500°Cで変態したベイナイトは、ラス間にセメンタイト ( $\theta$ ) が析出した BII タイプの上部ベイナイト ( $\alpha_{UB}(BII)$ ) に分類された。450°Cで変態したミクロ組織は、ラス内にセメンタイト ( $\theta$ ) 析出が観察されたことから、ラス状下部ベイナイト ( $\alpha_{LB}(BIII)$ ) または焼戻しマルテンサイト ( $\alpha_{TM}$ ) に分類された。ここで、実環境での SSC 原因とみなされた LHZ と同じく 250Hv (0.1kg) を超えるミクロ組織は 450°Cで変態した供試鋼のみであるた

め、耐 SSC 性能を必要とするラインパイプ用鋼では、ラス状下部ベイナイト ( $\alpha_{LB}(BIII)$ ) または焼戻しマルテンサイト ( $\alpha_{TM}$ ) は避けるべきである。したがって、耐 SSC 性能に優れたラインパイプ用低合金炭素鋼の金属組織としては、疑ポリゴナルフェライト ( $\alpha_q$ )、ウイドマンステッテンフェライトまたはアシキュラーフェライト ( $\alpha_w$ )、グラニューラーベイナイト ( $\alpha_B$ )、ラス状上部ベイナイト (BI タイプまたは BII タイプ) が望ましい。ここで、拡散変態であるフェライトの比率が高まると、未変態オーステナイトに炭素が濃化して硬いマルテンサイトや M-A といった硬質相が生成する懸念があるため注意が必要である。

#### 4. 実用ラインパイプのSSC感受性

実用ラインパイプのSSC感受性を調査するため、APIグレードX52、X60、およびX65のラインパイプ用低合金炭素鋼を製造し、高圧H<sub>2</sub>S環境を模擬した過酷なサワー環境でSSC性能を評価した。表4に示す化学成分のスラブを製鋼工場における連続鋳造により製造し、厚板工場におけるTMCPにより制御圧延・制御冷却した。図12にTMCP条件の模式図を示す。実験室での評価結果を基に、再加熱オーステナイト化温度や粗圧延ならびに制御圧延の条件、加速冷却条件を適正化することによりマイクロ組織制御した。特に、加速冷却時にラス状下部ベイナイト( $\alpha_{LB}$ (BIII))または(自己)焼戻しマルテンサイト( $\alpha_{TM}$ )の生成を避けるためMild Accelerate-Cooling(MAC)プロセスを適用した。TMCP後、ラインパイプ用厚鋼板をU字、O字の順にプレスし、成形した鋼管を周方向に拡管するUOE工程により、外径(D)36インチ(914.4mm)、肉厚(t)20mmのUOE鋼管を製造した。ここで、肉厚とパイプ径の比(t/D)が約0.02であることから、パイプ成形による計算上の平均ひずみ量は実験室で与えた予ひずみと同じく2%である。

図13に製造したX65耐サワーラインパイプの内表面から0.5mmの位置における光学顕微鏡写真の例を示す。マイクロ組織は、MACプロセスなど加速冷却の最適化されたTMCP条件によって組織制御することで、擬ポリゴナルフェライト( $\alpha_q$ )、ウイドマンステッテン/アシキュラーフェライト( $\alpha_w$ )、グラニューラーベイナイト( $\alpha_B$ )から構成される硬さ250Hv(0.1kg)未満の微細均一組織であることがわかる。図14に実用ラインパイプ(X52、X60、X65)のSSC試験

(4点曲げ試験)結果を示す。試験片は実用ラインパイプ用鋼の内表層をそのまま維持した状態で採取し、最大微小硬さ( $Hv_{max}$ )は内表層~0.1mmにおける微小硬さを5点測定した際の最大値である。図14で示すように、高圧H<sub>2</sub>S下の過酷なサワー環境下においても、最大微小硬さ250Hv(0.1kg)未満に硬さおよびマイクロ組織を制御した表層低硬度耐サワーラインパイプ用鋼にSSCは発生しなかった。

以上のように、本研究ではSSC感受性および冶金学的な観点から、高圧H<sub>2</sub>S環境にも適用可能な表層低硬度耐サワーラインパイプに最適な組織を検討した。すなわち、SSC割れ臨界硬さは高圧H<sub>2</sub>S環境でも250Hv(0.1kg)であり、250Hv(0.1kg)未満の低合金鋼のSSC臨界水素量(水素透過係数は $55\mu\text{Acm}^{-1}$ 超または(負荷応力90%AYSの限りでは)存在しないことが明らかとなった。また、ラインパイプ用の低合金炭素鋼を前提とした場合は、硬さが250Hv(0.1kg)超になるラス状下部ベイナイト( $\alpha_{LB}$ (BIII))または焼戻しマルテンサイト( $\alpha_{TM}$ )は避けるべきであることが明らかとなり、耐SSC性能を必要とするラインパイプ用鋼のマイクロ組織は、擬ポリゴナルフェライト( $\alpha_q$ )、ウイドマンステッテン/アシキュラーフェライト( $\alpha_w$ )、グラニューラーベイナイト( $\alpha_B$ )、上部ベイナイト(BIタイプまたはBIIタイプ)に制

表4 実用ラインパイプの化学成分<sup>17)</sup>  
Chemical compositions of actual line pipe steel used for SSC susceptibility evaluations<sup>17)</sup>

(mass%)						
Steel	Fe	C	Si	Mn	Others	Ceq
X52	bal.	0.05	0.3	1.3	Cr, Nb, Ti	0.30
X60	bal.	0.05	0.3	1.3	Cr, Mo, Nb,	0.35
X65					Ti	

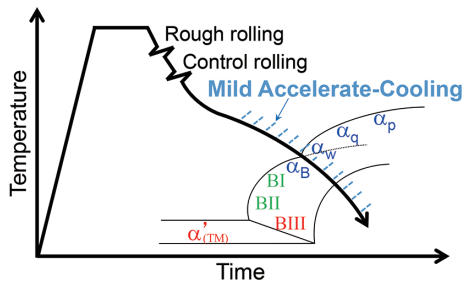


図12 APIグレードX52、X60、X65実用ラインパイプ用鋼を製造するための適正TMCP条件  
Schematic drawing of optimized TMCP conditions of API grade X52, X60, and X65 line pipe steel manufactured in a mill

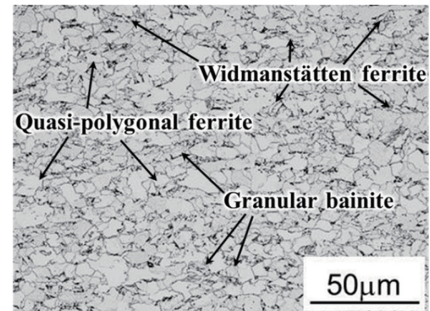


図13 X65表層低硬度耐サワーラインパイプ用鋼の表層~0.5mm位置におけるマイクロ組織(光学顕微鏡)  
Optical micrograph of the X65 sour-resistant line pipe (0.5 mm from inner surface)

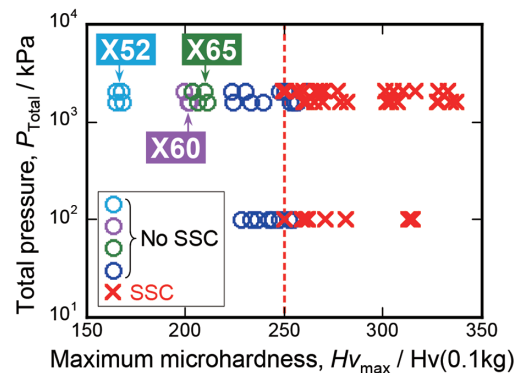


図14 実用ラインパイプ用鋼(X52、X60、X65)のSSC試験(4点曲げ試験)結果  
4PB test results of X52, X60, and X65 line pipe steel regarding the relation between maximum microhardness ( $Hv_{max}$ )<sup>17)</sup> and total pressure

御することで硬さを 250Hv (0.1kg) 未満とし、優れた耐 SSC 性能が得られることがわかった。

## 5. 結 言

本稿では、高圧 H<sub>2</sub>S 環境下で使用可能なラインパイプ用鋼の開発に向けて、高圧 H<sub>2</sub>S 環境下における SSC の割れ臨界硬さおよび臨界水素量を調査した。また、ラインパイプ用の低合金炭素鋼で得られる各種マイクロ組織の固有硬さを整理し、SSC が発生しないマイクロ組織を明確化して TMCP での制御圧延・制御冷却によって耐 SSC 性能に優れた表層低硬度耐サワーラインパイプ用鋼を製造した。主な結果を以下に示す。

- (1) SSC 割れ臨界硬さ：1bar および 16bar (100kPa および 1600kPa) の H<sub>2</sub>S 分圧下では、H<sub>2</sub>S 分圧に関係なく、最大微小硬さが 250Hv (0.1kg) 未満の低合金炭素鋼では SSC は発生しなかった。すなわち、H<sub>2</sub>S 分圧が 1bar から 16bar (100kPa から 1600kPa) に上昇しても、SSC 割れ臨界硬さは 250Hv (0.1kg) であった。
- (2) SSC 臨界水素量：水素侵入促進剤である H<sub>2</sub>S 環境下で -1.2V (vs. Ag/AgCl 飽和 KCl) に定電位陰極チャージすることにより、水素透過係数を高圧 H<sub>2</sub>S 環境よりも多い水素量 (55 $\mu$ Acm<sup>-1</sup>) まで増加させても SSC は発生しなかった。すなわち、250Hv (0.1kg) 未満の硬さに制御したラインパイプ用鋼の臨界水素透過率は 55 $\mu$ Acm<sup>-1</sup> 超であることがわかった。
- (3) 金属組織の固有硬さと SSC 割れ臨界硬さ：ラインパイプ用の低合金炭素鋼を前提とした場合、LHZ と同様に 250Hv (0.1kg) を超える金属組織はセメントタイト ( $\theta$ ) がラス内析出したラス状下部ベイナイト ( $\alpha_{LB}$ (BIII)) または焼戻しマルテンサイト ( $\alpha_{TM}$ ) であった。このため、表層低硬度耐サワーラインパイプ用鋼ではラス状下部ベイナイト (BIII) または焼戻しマルテンサイト ( $\alpha_{TM}$ ) 組織は避けるべきである。
- (4) 表層低硬度耐サワーラインパイプの実製造：硬さ 250Hv (0.1kg) 未満の擬ポリゴナルフェライト ( $\alpha_q$ )、ウイドマンステッテン/アシキュラーフェライト ( $\alpha_w$ )、グラニューベイナイト ( $\alpha_B$ ) から構成される微細均一組織は MAC プロセスなど加速冷却の最適化された TMCP 条件によって組織制御することで得られ、製造した表層低硬度耐サワーラインパイプ用鋼は厳しい高圧 H<sub>2</sub>S 環境下においても優れた耐 SSC 性能を示した。

### 参考文献

- 1) 朝日均：油井用鋼管・ラインパイプ鋼の水素脆化. *Zairyo-to-Kankyo*. 49, 201 (2000)
- 2) 大村朋彦, 小林憲司：油井管・ラインパイプの水素脆性. *材料と環境*. 60, 190 (2011)
- 3) Tuttle, T.N.: *Materials Performance*. 13, 42 (1974)
- 4) National Association of Corrosion Engineers (NACE): *Petroleum and Natural Gas Industries—Materials for Use in H<sub>2</sub>S-Containing environments in Oil and Gas Production*, NACE Standard MR0175/ISO15156-2, NACE, Houston, TX, (2015)
- 5) National Association of Corrosion Engineers (NACE): *Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H<sub>2</sub>S Environments*, NACE Standard TM0177, NACE, Houston, TX, (2016)
- 6) National Association of Corrosion Engineers (NACE): *Four-Point Bend Testing of Materials for Oil and Gas Applications*, NACE Standard TM0316, NACE, Houston, TX, (2016)
- 7) 谷山昌幸：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, 135p
- 8) Omar, A.A., Kane, R.D., Boyd, W.K.: *Factors affecting the Sulfide Stress Cracking Resistance of Steel Weldments*, CORROSION81, NACE, 186 (1981)
- 9) Kermani, B.M., Harrop, D., Truchon, R.L.M., Crolet, L.J.: *Experimental limit of sour service for tubular steels*, CORROSION91, NACE, 21 (1991)
- 10) Hara, T., Fujishiro, T., Shinohara, Y., Hamada, M.: *Development of Sour Resistant Line Pipes*, 2nd Conference & Expo Genoa 2018, European event for the Corrosion Prevention, Milano, NACE international European Area, (2018)
- 11) Fairchild, P.D., Newbury, D.B., Anderson, D.T., Thirumalai, S.N.: *Local Hard Zones in Sour Service Steels*, Proceedings Proceedings of the ASME 2019 38th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering, Glasgow, OMAE, OMAE2019-96593, (2019)
- 12) Newbury, D.B., Fairchild, P.D., Prescott, A.C., Anderson, D.T., Wasson, J.A.: *Qualification of TMCP Pipe for Severe Sour Service: Mitigation of Local Hard Zones*, Proceedings of the ASME 2019 38th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering, Glasgow, OMAE, OMAE2019-96614, (2019)
- 13) Shimamura, J., Izumi, D., Igi, S., Ishikawa, N., Ueoka, S., Ihara, K., Kondo, J.: *Material Design for Grade X65 UOE Sour Linepipe Steels with SSC Resistant Property*, Proc. 29th Int Offshore and Polar Eng Conf, Honolulu, ISOPE, 4209-4214 (2019)
- 14) 日本鉄鋼協会基礎研究会ベイナイト調査研究部会編：鋼のベイナイト写真集—I. 日本鉄鋼協会, 東京, 1992
- 15) Ohmori, Y., Ohtani, H., Kunitake, T.: *The Bainite in Low Carbon Low Alloy High Strength Steels*, Transactions of The Iron and Steel Institute of Japan. 11, 250-259 (1971)
- 16) Bhadeshia, H.D.K.H.: *Bainite in Steels—Second edition*. IOM Communications Ltd., London, (2001)
- 17) Fujishiro, T., Hara, T., Shinohara, Y., Hamada, M.: *Sour-Resistant Line Pipe for High-Pressure H<sub>2</sub>S Sour Service*, Proc. of the 30th International Ocean and Polar Engineering Conference, Virtual,



ISOPE, 2020-10, Paper No. ISOPE-I-20-4113

- 18) 朝日均, 上野正勝: 湿潤硫化水素環境における鉄鋼材料の割れ感受性評価. 応力下における腐食評価部会シンポジウム, 日本鉄鋼協会, 11-20 (1991)
- 19) 山根康義, 元田邦昭, 倉橋速生, 中井揚一: 硫化物環境下での低合金鋼の応力腐食割れ挙動. 川崎製鉄技報. 17 (2), 178-184 (1985)
- 20) Kimura, M., Totsuka, N., Kurisu, T., Hane, T., Nakai, Y.: Effect of Environmental Factors on Hydrogen Permeation in Linepipe Steel, CORROSION85, NACE, 237 (1985)
- 21) Devanathan, M., Stachurski, Z.: The mechanism of Hydrogen Evaluation on Iron in Acid Solutions by Determination of Permeation Rates, Journal of Electrochemical Society. 111 (5), 619-623 (1964)
- 22) Yoshizawa, S., Tsuruta, T., Yamakawa, K.: Development of Nickel Plating Method in Electro chemical Measurement of Hydrogen Content in Steel, Boushoku-Gijutsu. Japan Society of Corrosion Engineering. 24, 511 (1975)
- 23) Kushida, T., Kudo, T.: Hydrogen Disbonding of Stainless Clad Steels by Cathodic Current, Tetsu-to-Hagané. The Iron and Steel Institute of Japan. 75, 1508 (1989)
- 24) Kushida, T., Kudo, T.: Effect of Cr, Mo and Ni on Hydrogen Embrittlement of Martensitic Steels, Zairyo-to-Kankyo. Japan Society of Corrosion Engineering. 41, 677 (1992)



藤城泰志 Taishi FUJISHIRO  
鉄鋼研究所 高靱性鋼材研究部  
高機能化研究室 主幹研究員 博士(工学)  
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



村木太郎 Taro MURAKI  
厚板・建材事業部 厚板技術部  
厚板商品技術室 上席主幹



吉村信幸 Nobuyuki YOSHIMURA  
東日本技術研究部 鋼材研究室  
主幹研究員 博士(工学)



原 卓也 Takuya HARA  
元 鉄鋼研究所 鋼管研究部長  
現 東北大学 特任教授  
博士(工学)



濱田昌彦 Masahiko HAMADA  
鋼管事業部 鋼管技術部  
部長代理