

高Crステンレスラインパイプの開発

Development of High Chromium Stainless Line Pipe

朝 日 均^{*(1)} 村 木 太 郎^{*(2)} 井 上 裕 滋^{*(3)} 為 広 博^{*(4)}
Hitoshi ASAHI Taro MURAKI Hiroshige INOUE Hiroshi
TAMEHIRO

能 勢 幸 一^{*(5)} 岡 正 春^{*(6)} 鮎 川 直 史^{*(7)}
Koichi NOSE Masaharu OKA Naoshi AYUKAWA

抄 録

低合金鋼と二相ステンレス鋼の中間の性能・価格となる耐食ラインパイプの要求が強い。そこで、9～13%Cr鋼を基本としてパイプラインの現地溶接性が良好な耐食ラインパイプ用の材料を開発した。C<0.02%, N<0.01%として耐CO₂腐食性、耐SSC特性を満足する量のCr, Moを添加し、組織を完全マルテンサイトとするためにオーステナイト形成元素を添加することが材料設計の基本である。より高いHAZ靱性を得るためにはNi量を高めること、PWHTでの脆化を避けるためにはMoの添加が必要である。このような指針に基づき、使用環境条件に応じた材料が設計できる。これらの材料は、予熱なしで溶接でき、溶接継手部の機械的性質は良好であった。

Abstract

There is an active demand for corrosion resistant line pipes which have intermediate properties and price between a low alloy steel and a duplex stainless steel. To cope with this, a material based on 9 to 13% Cr steel for the corrosion resistant line pipe which has a good field weldability, has been developed. The basis of designing this material is that carbon content is made lower than 0.02% and the nitrogen lower than 0.01%, an amount of chromium and molybdenum is added to satisfy both CO₂-corrosion resistance and SSC resistance, and some austenite forming elements are added to obtain the complete martensite structure. Further, it is indispensable to increase in the adding amount of nickel to obtain a higher toughness at the heat affected zone, and to add a certain amount of molybdenum to avoid embrittlement by PWHT. On the basis of the guideline above mentioned, materials can be successfully designed which are applicable corresponding to the environmental conditions in which these materials are to be used. They can be welded without preheating, and their mechanical properties at the portion of welded joints are good.

1. 緒 言

油井用鋼管では13%Cr鋼は優れたCO₂腐食特性と低価格が理由で広く使用されている。API(米国石油協会)規格の13%Cr鋼(通常SUS420鋼)だけでなく、更に耐食性を改善した、高機能の12～13%Cr鋼も開発されている¹⁾。他方、耐食ラインパイプとしては二相ステンレス鋼が適用されてきている²⁾。耐食性は13%Cr鋼で十分であることが多いが、API規格品に代表される従来の13%Cr鋼の溶接性が低いために二相ステンレス鋼が使用されるからである。しかし、油井用鋼管用に開発された高機能13%Cr鋼はC量が低減されているので、ラインパイプに必要な溶接性の要求に適合する可能性がある。このような新材料の開発とパイプライン敷設コスト削減の要求

が、13%Cr鋼に代表される高Crステンレスラインパイプの開発を推進してきた^{3,4)}。

本報では高Crステンレスラインパイプの特性に関する材料因子について述べ、代表的な高Crステンレスラインパイプの特性を紹介する。

2. 材料設計

2.1 母材特性

耐食ラインパイプの効用はパイプラインの設計において腐食代を考慮しなくてもよいことである。図1, 2は各々腐食性の厳しくない環境(CO₂分圧が0.4MPa)と、非常に厳しい環境(CO₂分圧が4.0MPa)でのCr量による腐食速度の変化を示す。環境条件に応じて

*⁽¹⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所 鋼材第二研究部
主任研究員 工博

*⁽²⁾ 技術開発本部 半導体デバイス研究センター
(元 鉄鋼研究所 鋼材第二研究部)

*⁽³⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所 接合研究センター 主任研究員

*⁽⁴⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所 鋼材第二研究部
主幹研究員 工博

*⁽⁵⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所 鋼材第二研究部 主任研究員

*⁽⁶⁾ 技術開発本部 八幡技術研究部 研究員

*⁽⁷⁾ 鋼管営業部 部長代理

9～13%Cr程度の材料が選択可能であることが分かる。更に、CuとNiを複合添加すると少ないCr量で高い耐食性が得られる⁵⁾。一般に、溶接性を良くするためにはC量を低減することが有効であるが、低CでCr量が増すとフェライトが生成して、図3に示すように

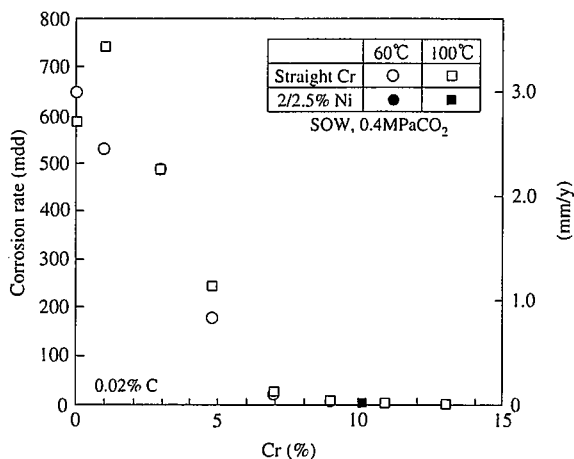


図1 腐食速度に及ぼすCr量の影響 (CO₂: 0.4MPa)

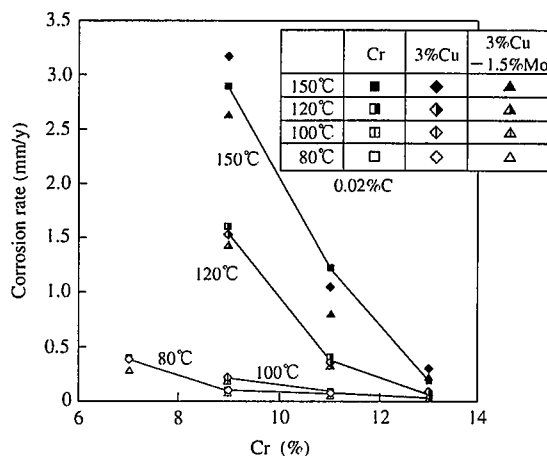


図2 腐食速度に及ぼすCr量の影響 (CO₂: 4.0MPa)

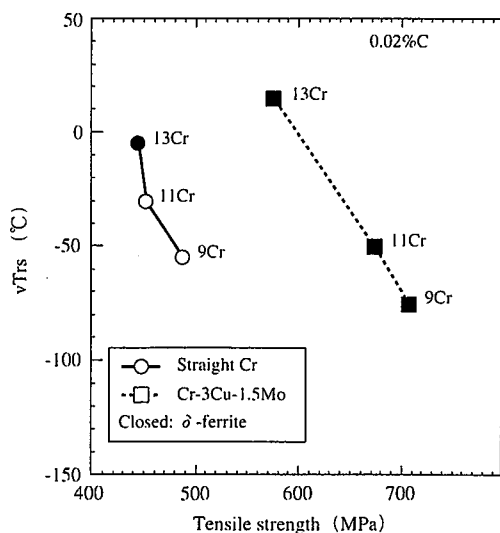


図3 母材の低温靱性に及ぼすCr量と金属組織の影響

低温靱性が劣化する。溶接熱影響部(HAZ)での低温靱性は母材よりも低下するので、HAZ靱性の確保のためにはフェライトが生成しないようにしてマルテンサイト単相にすることが不可欠であり、鋼管製造時の熱間加工性確保のためにもフェライト生成を抑制することは重要である。フェライトの生成は相安定化係数、 I_{PS} を-9.4以上に制御することで抑制できる⁵⁾。

$$I_{PS} = Ni + 0.3Cu + 0.2Mn + 40C + 34N - 1.1Cr - 1.8Mo$$

環境中にH₂Sが含まれていると硫化物応力割れ(SSC)が発生する可能性がある。SSCの発生を抑制するためにはMo添加が有効である。しかし、フェライトが生成するとSSC感受性が高まるので⁶⁾、マルテンサイト単相にすることは不可欠である。図4はSSC発生に及ぼすMo量と環境のpHを示すが、H₂S分圧、Cl⁻濃度などの環境条件、又は母材かHAZかによってSSC抑止に必要なMo量は異なる。

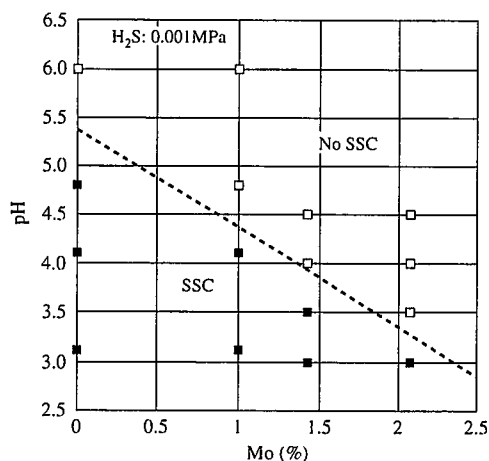


図4 SSC発生に及ぼすMoの影響

2.2 溶接熱影響部特性

最高加熱温度が1400°Cの再現溶接熱サイクルを施した材料を使用してHAZ特性に及ぼす材料因子の検討が行なわれた。高Cr鋼ではHAZ組織は溶接入熱(冷却速度)にかかわらずマルテンサイトになる。従って、HAZ硬さは図5のように、ほぼC量の関数になり、C量が増えると硬さが高くなる。また、C量が増えると図6に示すようにHAZ靱性は低下する。図7はHAZ靱性に及ぼすNiの影響を示す。組織はNi量によらず完全にマルテンサイトであるが、Ni量の増加とともに靱性は良好になる。Tiを添加するとTiNを形成して低温靱性を改善することは知られている。しかし、図8のように過剰のTiは却って低温靱性を劣化させる。また、Nも低温靱性を低下させ、特に溶接後熱処理(PWHT)を施す場合はN増による低温靱性劣化は大きい。PWHTを施すとMo無添加の場合、図9のようにHAZ靱性が大幅に劣化する。Mo無添加材では、PWHT後の破面は粒界割れであり、焼き戻し脆化が起きている。Mo添加により焼き戻し脆化が抑制される。

2.3 材料設計の考え方

使用環境の温度、Cl⁻濃度、pH、CO₂分圧、H₂S分圧に応じて、耐食性、耐SSC特性に必要なCr、Mo量が決まる。次に、フェライト生成を抑制してマルテンサイト単相にするために I_{PS} の条件を満足するようにオーステナイト形成元素であるNiやCu量を調整する。CやNが増すと溶接性が損なわれ、特性も劣化するので各々0.02%、0.01%以下にすべきである。高いHAZ靱性が必要な場合はNi量を高

める必要がある。一般にはPWHTは必要ないが、PWHTが実施されたときのHAZ靱性が極めて低いので、リスクを避けるためには0.5%程度のMoを添加しておく方がよい。

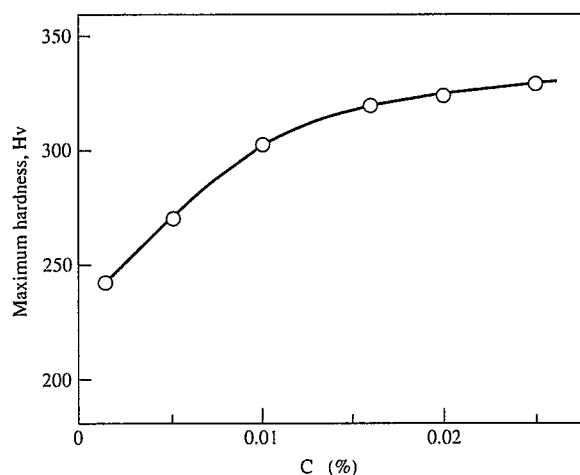


図 5 HAZ最高硬さに及ぼすC量の影響
(10.0%Cr-2.0%Ni-0.01%Ti-0.003%N)

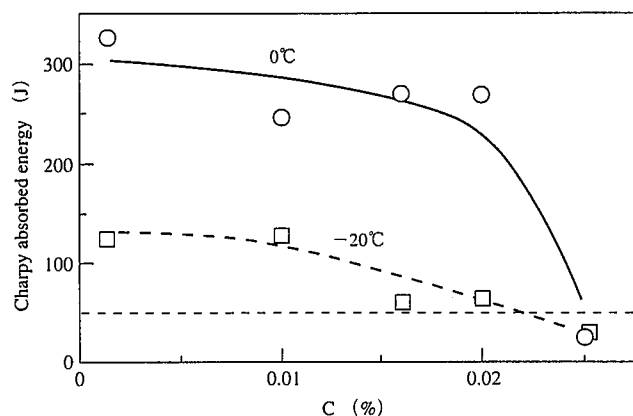


図 6 HAZ靱性に及ぼすC量の影響
(10.0%Cr-2.0%Ni-0.01%Ti-0.003%N)

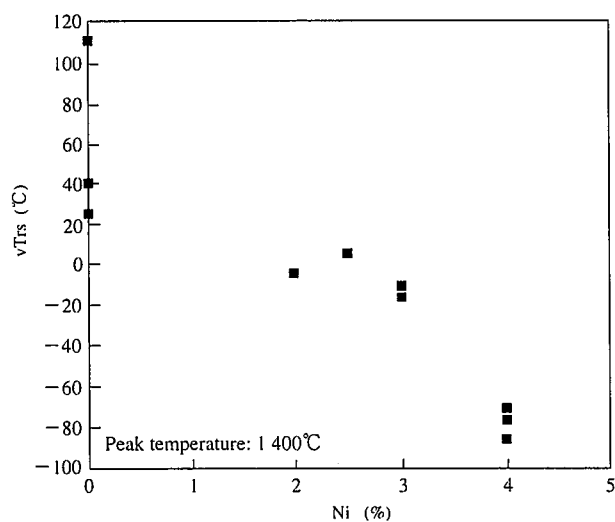


図 7 HAZ靱性に及ぼすNi量の影響
(9/11%Cr-0.01/0.025%C-0.005%N)

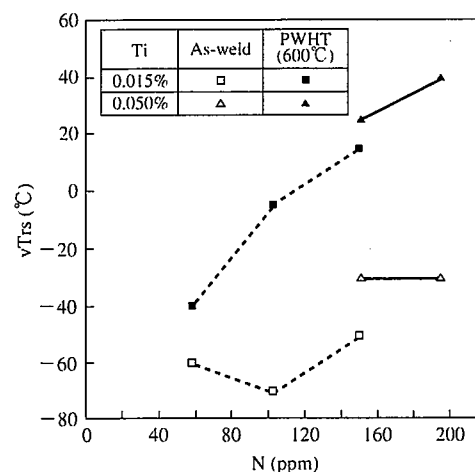


図 8 HAZ靱性に及ぼすN量とTi量の影響
(0.02%Cr-11%Cr-4%Ni-1.5%Cu-1%Mo, PWHT: 600°C)

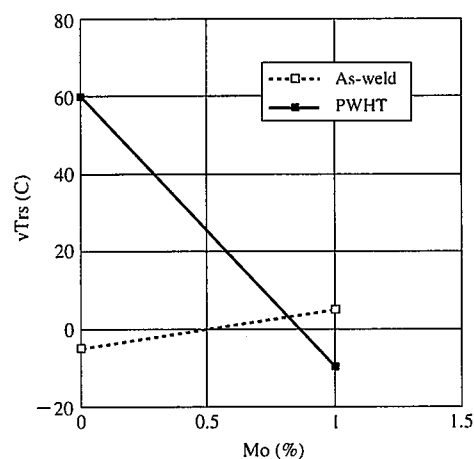


図 9 HAZ靱性に及ぼすMo添加とPWHTの影響
(0.01%Cr-9/10%Cr-2/2.5%Ni-0.0035%N)

3. 代表的な材料の特性

高Crステンレス鋼ラインパイプの適用が期待される典型的な環境条件を、表1に示す。これらの条件で使用可能と考えられる材料の化学成分を表2に示す。

表 1 適用が期待される典型的な環境条件

Type	Temperature (°C)	P _{CO2} (MPa)	H ₂ S	Weldability	Low temperature toughness, vE ₂₀
A	120	4.0	Little	No cold cracking	> 50J
B	100	0.4	None	No cold cracking	> 50J
C	80	4.0	Very little	No cold cracking	> 50J

表 2 環境条件に応じた材料の化学成分の例 (mass%)

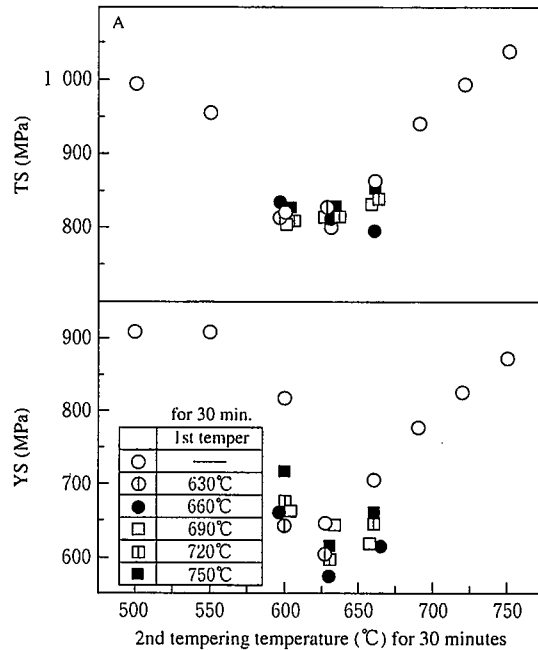
Type	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Ti	Al	N
A	0.009	0.31	0.49	0.015	0.001	10.9	5.1	0.49	2.0	0.010	0.028	0.003
B	0.011	0.30	0.50	0.011	0.001	10.1	2.0	—	—	0.011	0.030	0.004
C	0.010	0.30	0.50	0.012	0.001	8.9	2.5	—	1.0	0.010	0.031	0.003

3.1 熱処理特性と強度

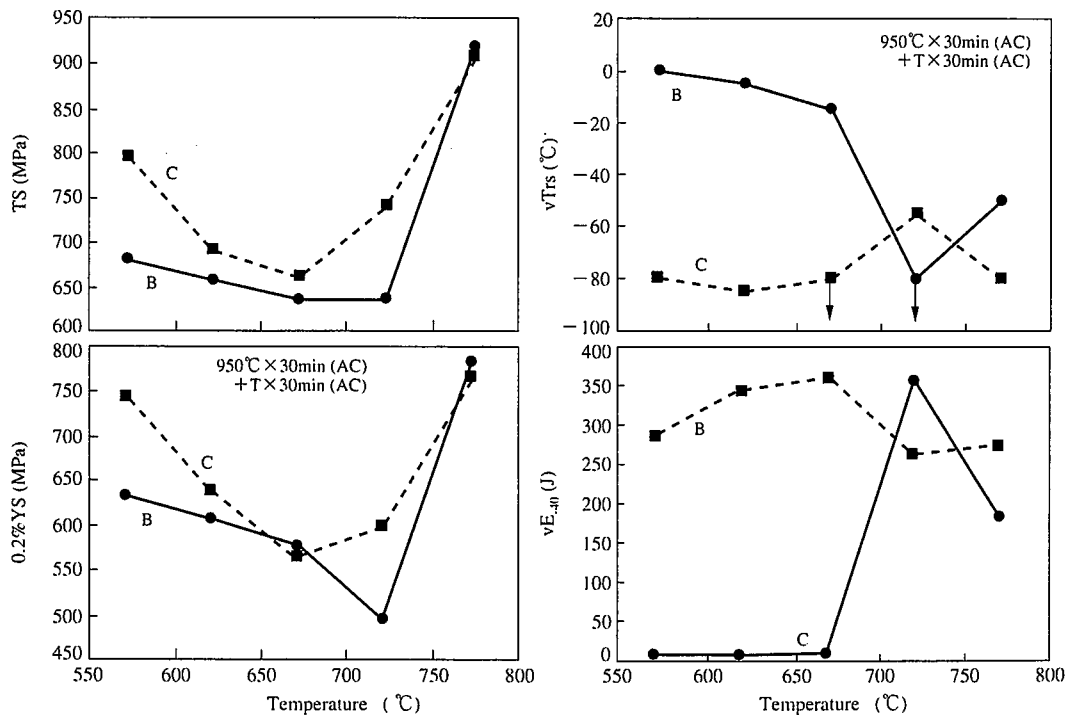
圧延まま、空冷焼入れ後の材料はマルテンサイト組織であるため、目標とする強度と適当な延・靱性を得るために焼戻し処理を行う。各鋼の焼戻し曲線を図10に示す。A鋼は合金元素添加量が多いために強度低減が難しく、X80, 90にするためには2段焼戻しが必要である。鋼B, Cでは通常の焼戻しでX70, 80が得られる。表3に次項からの評価に使用した材料の機械的性質を示す。

表 3 溶接試験に使用した材料の機械的性質

Type	YS(MPa)	TS(MPa)	El(%)	vE-40(J)	vE-20(J)
A	580	814	28.0	260	—
B	577	637	23.1	—	>300
C	566	663	24.9	—	>300



(a) A鋼



(b) B, C鋼

図 10 焼戻し温度による強度の変化

表 4 現地溶接の試験に使用した溶接条件

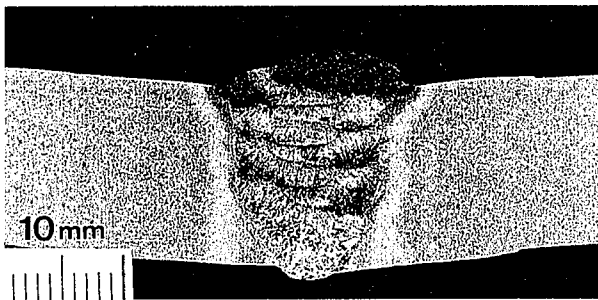
Material	A		B and C	
Welding method	GMAW	GTAW	GMAW	SMAW
Welding material	Duplex, 329N 0.02%C - 7.3%Ni - 24.5Cr - 3.1%Mo - 0.19%N			Duplex lab. prod 0.03%C - 8.0%Ni - 26.5%Cr - 3.3%Mo - 0.2%N
Groove shape	V shape, 60°	U shape	V shape, 90°	V shape, 90°
Pre-heat	None	None	None	None
Heat-input	1.5kJ/mm	1.3kJ/mm	1.4kJ/mm	1.5kJ/mm
Inter pass temperature	Lower than 150℃			

3.2 溶接継ぎ手の機械的性質と溶接性

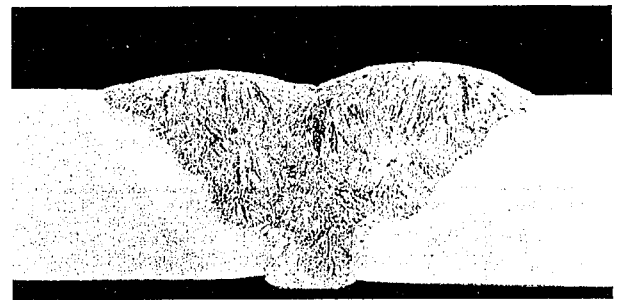
銅A, B, Cに表4に示す現地溶接相当の条件で溶接を行った溶接継ぎ手の特性について述べる。溶接材料はすべて25%Cr二相ステンレス系であり、予熱無しの条件で低温割れは発生せず、健全な溶接継ぎ手が得られる。表5のJIS Z3158に準拠したy型溶接割れ試験結果からも、予熱無しで溶接割れが発生しないことが明らかである。写真1と図11に代表的な溶接部のマクロ組織と硬度分布を示す。C銅

表 5 y型溶接割れ試験結果

Material	Welding method	Heat input (kJ/mm)	Pre-heat	Results
B	GMAW	0.7	Free	No crack
	SMAW	1.0	Free	No crack
	SMAW	1.5	Free	No crack
C	GMAW	0.7	Free	No crack
	SMAW	1.0	Free	No crack
	SMAW	1.5	Free	No crack

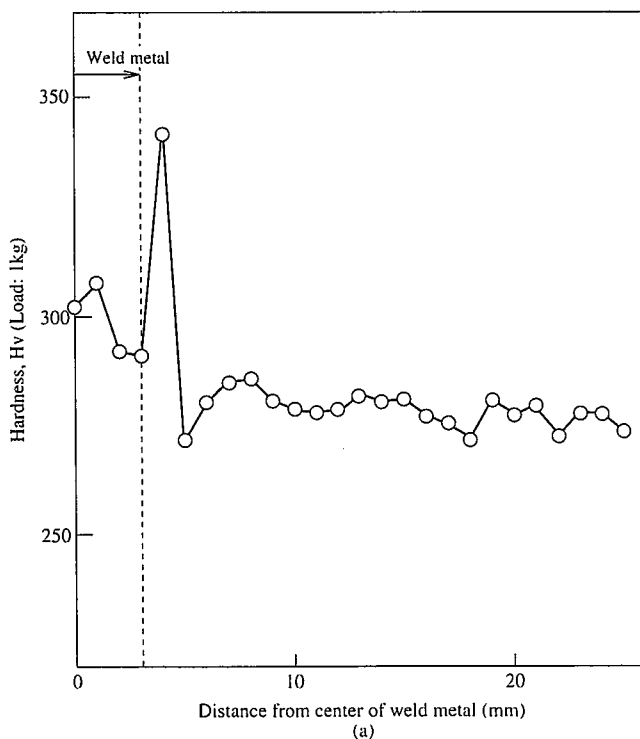


(a) A銅, GTAW

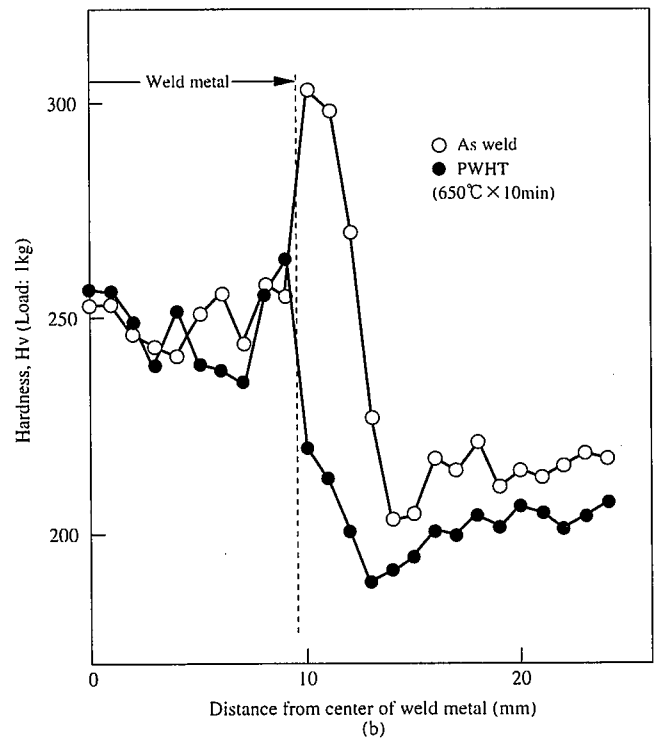


(b) C銅, GMAW

写真 1 溶接継ぎ手の断面マクロ写真



(a)



○ As weld
● PWHT
(650℃ × 10min)

図 11 溶接継ぎ手の硬度分布

ではPWHTにより硬度は顕著に低下している。溶接継手部の機械的性質を表6にまとめて示す。-20℃でのVノッチシャルピー試験の吸収エネルギーは50J以上であり、大部分のパイプラインの環境条件に適合する。B鋼はMo無添加であるのでPWHTは実施されるべきではない。

3.3 耐食性と溶接部の耐SSC特性

母材の耐CO₂腐食特性を表7に示す。各々、適用が考えられる環境条件での腐食速度は0.1mm/y以下であり、十分な耐食性を有している。表8には耐サワー仕様であるA鋼の溶接継手部の定荷重型SSC試験結果を示す。破断はHAZで起こり、分圧が0.004MPa程度の微量H₂Sを含有する環境ではSSCに対する抵抗性がある。

表6 溶接継手の機械的性質

Weld joint			Weld tensile test			Charpy test, vE ₂₀ (J)	
Type	Welding material	Welding method	YS (MPa)	TS (MPa)	Failure location	Fusion line	HAZ 1mm
A	Duplex	GMAW					
	Duplex	GTAW					259*
B	Duplex	GMAW	535	710	Base metal	83	
	Duplex	SMAW	547	644	Base metal	88	
C	Duplex	GMAW	545	699	Base metal	111	
	Duplex	SMAW	582	680	Base metal	163	

*-30℃

表7 母材の耐CO₂腐食特性

Temperature	60℃	100℃	100℃	120℃
CO ₂ pressure	0.4MPa	0.4MPa	4.0MPa	4.0MPa
A steel				0.080
B steel	0.007	0.011	0.107	
C steel	0.009	0.018	0.198	

表8 溶接継手の定荷重型SSC試験結果 (A鋼, GTAW)

	Cl ⁻ (ppm)	pH	PH ₂ S (MPa)	Balance gas	Stress (MPa)	Result
Formation water	68 000	4.5	0.004	CO ₂	565	No SSC
Condensed water	1 000	3.5	0.004	CO ₂	565	No SSC

4. 結 言

低C-9~13%Cr鋼を基本としてパイプラインの現地溶接性が良好な耐食ラインパイプ用の材料を開発した。重要な知見は以下に述べる通りである。

- (1) C<0.02%, N<0.01%として耐CO₂腐食性, 耐SSC特性を満足する量のCr, Moを添加し, 組織を完全マルテンサイトとするためにオーステナイト形成元素を添加することが材料設計の基本である。
- (2) より高いHAZ靱性を得るためにはNi量を高める。また, PWHTでの脆化を避けるためにはMoを添加する。
- (3) このような指針で製造された鋼は, 予熱なしで溶接可能であり, その溶接継手部の機械的性質は良好である。

参考文献

- 1) 朝日均 ほか: 新日鉄技報. (362), 6(1997)
- 2) Ume, K., Seki, N., Naganawa, Y., Hyodo, T., Satoh, K., Kuriki, Y.: Corrosion 86. Paper No.155, NACE, 1986
- 3) Moe, P., Rabben, K. and Andersen, T.: Corrosion 95. Paper No.97, NACE International, 1995.
- 4) Hoffmeister, H., Dietrich, S., Tystad, M., Knagenhjelm, O., Andersen, T.: Corrosion 95. Paper No.98, NACE International, 1995.
- 5) Asahi, H., Hara, T., Kawakami, A., Takahashi, A.: Corrosion95. Paper No.79, NACE International, 1995.
- 6) 原卓也, 朝日均: 材料とプロセス, Vol.9, 1392 (1996)