

技術論文

ラインパイプ用ステンレス鋼の材料と適用技術の開発

Development for Material and Application Technique of Stainless Steel Line Pipes

相良 雅之*
Masayuki SAGARA元家 大介
Daisuke MOTOYA山田 健太
Kenta YAMADA高部 秀樹
Hideki TAKABE谷山 明
Akira TANIYAMA天谷 尚
Hisashi AMAYA小川 和博
Kazuhiro OGAWA植田 昌克
Masakatsu UEDA

抄 録

新日鉄住金(株)のステンレス鋼ラインパイプ材料について、その材質と適用技術の紹介を行った。既存のステンレス鋼ラインパイプ材にはマルテンサイト系と2相系があり、CO₂、塩化物イオン、微量硫化水素環境での使用が可能である。環境中腐食成分の濃度によって推奨材料が決まる。一方、マルテンサイト系のスーパー13Cr鋼には周溶接部のHAZにおいて、塩化物SCC感受性があることが判明した。この割れは粒界伝播型のSCCであり、溶接後熱処理が割れ防止に有効であることが判明した。新材質DP25Uは安価な新型2相ステンレス鋼で、溶接後熱処理なしで高温耐SCC性および耐SSC性を有する。

Abstract

The stainless steel line pipe materials of NSSMC were introduced especially for its chemical contents, physical properties and corrosion resistance. The conventional stainless steel line pipes can be categorized into martensitic grade and duplex grade. These materials show the corrosion resistance in the condition containing carbon dioxide, chloride ion and little amount of hydrogen sulfide. On the other hand, it had been reported that heat affected zone of super martensitic stainless steel welded joints had susceptibility of inter granular stress corrosion cracking (IGSCC) in CO₂ environment at elevated temperature. It was cleared that post weld heat treatment (PWHT) was effective to prevent the IGSCC from the research for the mechanisms. Then, the new duplex stainless steel DP25U was introduced as cost-effective material. The new material was characterized with both showing SSC and elevated temperature SCC resistance without PWHT.

1. 緒 言

地下からチュービングを通して坑口まで上がってきた石油、天然ガスは処理設備において水分や腐食性ガス成分が除去された後、石油精製プラントまで輸送される。坑口から処理設備までの輸送管(パイプライン)にはギャザリングラインおよびフローラインと呼ばれるものがあり、処理設備から石油精製プラントまでのパイプラインはトランクラインと呼ばれる。更に、海底の坑口から海上の設備まで生産流体を揚げるためのパイプはライザー管と呼ばれる(図1)。これらラインパイプには機械的強度、溶接性に加えて耐食性が求められるため、ライニング、コーティング、電気防食、インヒビターなどの適用によって防食対策が取られる。しかし、環境面への配慮やメンテナンスの問題、また処理設備の不調なども考慮されて高耐食の鋼管が使用さ

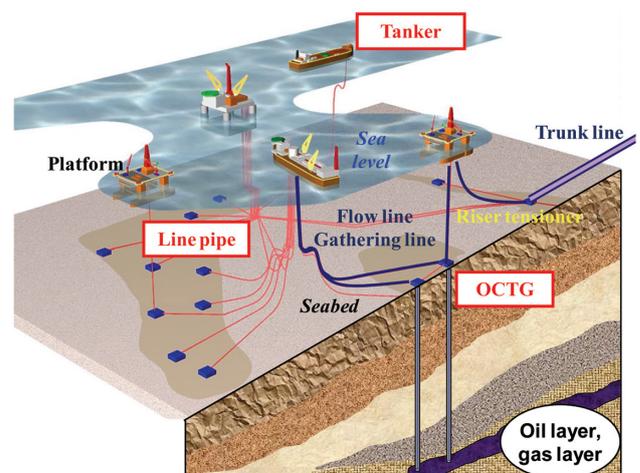


図1 石油、天然ガスの生産、輸送の模式図
Diagram of production and transportation for oil and natural gas

れるケースもある。

CO₂ 腐食を考慮する必要がない場合には炭素鋼、低合金鋼のラインパイプが HIC (水素誘起割れ) や SSC (硫化物応力割れ), SOHIC (応力支配水素誘起割れ) 感受性を配慮しながら使用される。一方, CO₂ 腐食が問題となる場合には, ステンレス鋼系のラインパイプが使用される場合が多い。ステンレス鋼ラインパイプ材料は大きく2種類に大別され, ひとつは同一材料で構成されるいわゆる Solid のラインパイプと, もうひとつは内層と外層の2重構造をなす Clad や Lined のラインパイプである。Clad, Lined は主に SUS316L などのオーステナイト系ステンレス鋼や Alloy625 などの高合金を内面にして耐食性を確保し, 外面側を炭素鋼とする2重管である。Clad, Lined は同等性能の Solid 鋼に対して安価に製造できるのが特徴である一方, Solid 鋼は単一素材であるため製造のリードタイムに優れる。

新日鐵住金(株)では CO₂, Cl⁻, H₂S を含む環境で使用可能な Solid のステンレス鋼シームレスラインパイプ製品を有しており, ここではそのラインアップを紹介すると共に, 近年ステンレス鋼ラインパイプで問題となったスーパー 13Cr 鋼 (13CrS) の塩化物応力腐食割れの問題とその使用上の対策, また, 新しく開発された, 経済性に優れ敷設時の溶接後熱処理が不要な新型2相ステンレス鋼 DP25U の性能について紹介する。

2. ラインパイプ用ステンレス鋼のラインアップ

新日鐵住金のステンレス鋼ラインパイプは CO₂ や H₂S, Cl⁻ を含有する環境にフローラインなどとして実用化されている。それらの製品グレードや特徴について以下に述べる。

材料のグレードとしては従来3材質であったが, 新たに

ラインパイプ用ステンレス鋼として DP25U を加えた4材質を有している。新材料の開発経緯とその特徴は後述するとして, 従来の3材質に関してここでは紹介する。表1にステンレス鋼ラインパイプ材質の化学成分を示す。まず, DP8 (UNS S31803) については1980年代に溶接可能な2相ステンレス鋼管として実用化され, これに続いて1990年代に耐海水腐食性を高めたスーパー2相ステンレス鋼 DP3W (UNS S39274) が開発, 実用化された。

一方, 油井管環境において CO₂ 腐食対策鋼として使用されていたマルテンサイト系ステンレス 13Cr 鋼は微量硫化水素環境での耐 SSC 性に問題があるため, Mo 添加により皮膜安定化を図り耐 SSC 性を向上したスーパー 13Cr 鋼が開発された¹⁾。さらにこの油井用に開発されたスーパー 13Cr 鋼を1990年代に低C化して溶接性を確保し, 経済性に優れたラインパイプ用スーパー 13Cr 鋼 (13CrS) が開発, 実用化された^{2,3)}。強度は表2に示す通り, 13CrS が 80ksi 級, DP8 が 65ksi, DP3W が 80ksi 級である。

耐食性に関しては図2に示すように使用環境に応じて材料選定が可能となるように各材質において温度や H₂S 分圧をパラメータとした耐食限界が示されている。

3. ラインパイプ用スーパー 13Cr 鋼の応力腐食割れ問題とその対策

3.1 スーパー 13Cr 鋼溶接部の高温環境応力腐食割れ

ラインパイプ用のスーパー 13Cr 鋼はその耐食性, 施工性, ライフサイクルコストを鑑みた経済性から需要を伸ばしていたが, 2000年代前半に使用温度近傍の高温での溶接熱影響部 (HAZ) における応力腐食割れ (SCC) 感受性があることが判明した^{4,6)}。現象として以下の事柄が明らかになった。

表1 ステンレス鋼ラインパイプ材の化学成分
Chemical compositions of CRA line pipes

Material	Chemical Composition (mass%)								
	C	Cr	Ni	Mo	W	Cu	Ti	N	PREW *
13CrS (UNS S41525)	Max. 0.03	11.5-13.5	4.5-7.0	2.0-3.0	-	-	0.01-0.50	-	
DP8 (UNS S31803)	Max. 0.03	21.0-23.0	4.5-6.5	2.5-3.5	-	-	-	0.08-0.20	Min. 34
DP3W (UNS S39274)	Max. 0.03	24.0-26.0	6.0-8.0	2.5-3.5	1.5-2.5	0.20-0.80	-	0.24-0.32	Min. 40

* Cr + 3.3 (Mo + 0.5W) + 16N

表2 ステンレス鋼ラインパイプ材の機械的性質
Mechanical properties of CRA line pipes

	Temperature (°C)	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Hardness (HV)
13CrS (UNS S41525)	25	Min. 550	Min. 750	Max. 310HV
	100	Min. 540	Min. 690	-
DP8 (UNS S31803)	25	Min. 450	Min. 640	Max. 28HRC
	100	Min. 380	Min. 575	-
DP3W (UNS S39274)	25	Min. 550	Min. 800	Max. 32HRC
	100	Min. 480	Min. 725	-

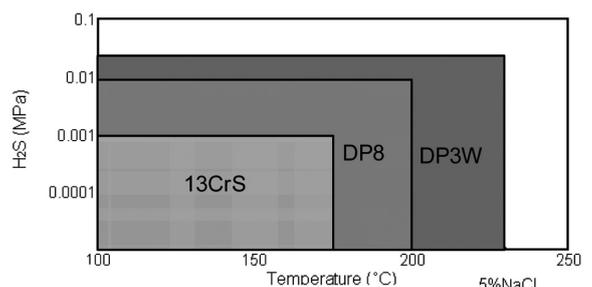


図2 適用環境と推奨材料の関係
Material selection guidelines for environments

表3 13CrSのSCC試験結果
(4点曲げ試験: 25%NaCl, 10bar CO₂, 110°C, 720h)
SCC test results of S13CrS
(4 point bend tests: 25%NaCl, 10bar CO₂, 110°C, 720h)

No.	Welding	Wire	PWHT	Applied stress (%) AYS	SCC
1	GMAW (Cu backing)	Super duplex	No	100	3/3
2			No	90	3/3
3			650°C×5 min.	100	0/3

- ・ラインパイプ周溶接部のHAZに発生する。
- ・割れは旧オーステナイト粒界を伝播する粒界型の応力腐食割れ (IGSCC) である。溶接金属として使用されている2相ステンレス鋼を貫通することはない。
- ・溶接時に形成する表面スケールを機械的に除去することや溶接後熱処理 (PWHT) を施すことが割れ感受性低減に有効である。
- ・実環境で割れが発生した材料は Lean グレードの 13Cr 鋼 (Mo フリー) であるが、その後の実験室での再現試験によると、表3に示すように Mo 入りのグレードでも Cu バックリングのガスメタルアーク溶接 (GMAW) で IGSCC 感受性を示す^{7,8)}。

その後 2000 年代の後半にかけて業界ではこの SCC 現象に対して詳細なメカニズムや対策の検討がなされた。

3.2 応力腐食割れメカニズムとその対策

割れの起点はパイプ内面の HAZ に形成される高温酸化スケールの直下にできる粒界の Cr 欠乏部であった。この Cr 欠乏は Cr の選択酸化と粒界における Cr の拡散が重畳していると考えられた。溶接施工時にスケールが形成されるが、スケールに Cr が取り込まれ、表面は脱 Cr 層が形成される。特に旧オーステナイト粒界では Cr の拡散が速いため図3のような元素プロファイルを示すようになり、割れ起点となりやすくなる⁸⁾。一方で PWHT を施すと、表面の粒界近傍に形成されていた Cr 欠乏に対して、Cr が拡散によって補てんされるようになり、図4に示すように Cr 欠乏域が消失する⁸⁾。このようにして PWHT により割れ起点が消滅することになる。この機構と整合して、溶接初層部のスケールを機械的に除去した4点曲げ SCC 試験では IGSCC は観察されなかった⁹⁾。

次に割れの伝播経路に関しては、高温 HAZ 部において大きく分けて二つの現象に対するメカニズムが探求された。これは、材料の Ti 添加有無により整理される。

まず、Ti フリーのスーパー 13Cr 鋼では溶接時に旧オーステナイト粒界に Cr 欠乏域ができると推定される。この Cr 欠乏域は高温熱サイクルを受けて固溶した C が後続の溶接熱サイクルで旧オーステナイト粒界に炭化物として析出、粒界の析出物近傍では Cr 欠乏域が形成されることに

より IGSCC 感受性が高くなると考えられる。これを裏付けるように、材料の低 C 化や Ti 添加が IGSCC 感受性を下げ

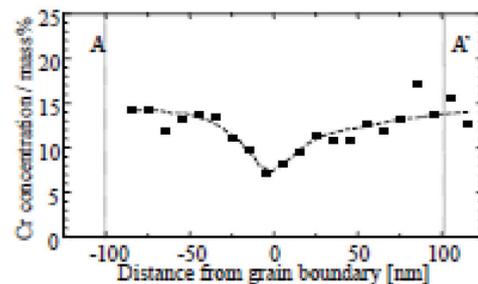
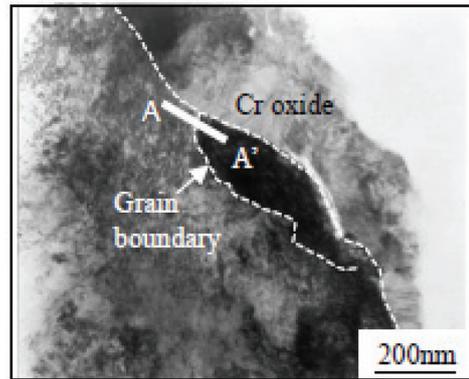


図3 溶接まま材の酸化スケール直下の断面写真 (上) とスケール直下の粒界 Cr 濃度分布 (下)

TEM (transmission electron microscopy) micrograph at the vicinity of surface oxide layer and results of line analysis around the grain boundary by EDS (energy dispersive spectroscopy) for as welded material

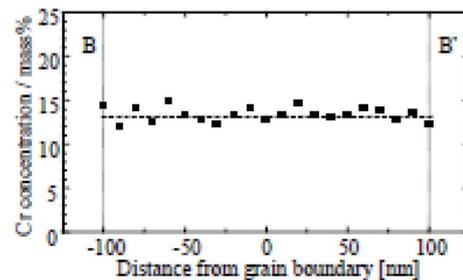
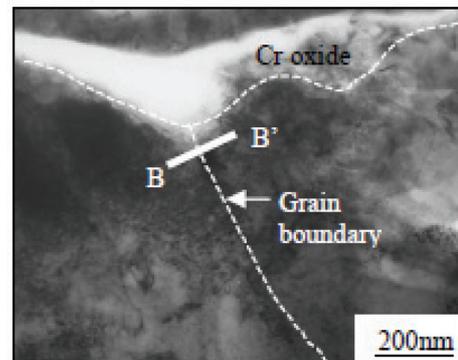


図4 PWHT 材の酸化スケール直下の断面写真 (上) とスケール直下の粒界 Cr 濃度分布 (下)

TEM micrograph at the vicinity of surface oxide layer and results of line analysis around the grain boundary by EDS for PWHT material

ることが報告されている¹⁰⁾。

一方、Ti 入りのスーパー 13Cr 鋼に関しては問題になるような炭化物の析出は認められないと考えられるが、Ti なしのスーパー 13Cr 鋼と比べて割れの形態も異なることから、溶接後に粒界に偏析したフリーの P が IGSCC を低下させているものと考えられた。すなわち、PWHT は Mo の旧 γ 粒界への拡散を促進し、P 濃度の高いラーベス相ないしは他の Mo 富化相を形成する。旧粒界での Mo の増加は耐食性を向上する一方で、フリーの P はラーベス相に取り込まれていると考えられる。このようにして耐食性が回復する。サポートデータとして次の 2 点が挙げられる。

- 透過電子顕微鏡 (TEM) 観察の結果、図 5 のように溶接まま材では認められない Mo の濃化が図 6 のように PWHT によって旧 γ 粒界に観察された¹¹⁾。
- 長時間 PWHT の後に粒界に P が濃化したラーベス相の析出が同定された¹²⁾。

これらの結果から、溶接施工後の適正な後熱処理 (PWHT) により割れの起点、進展経路ともに感受性の低減が可能であることが明らかになった。上記のようなメカニ

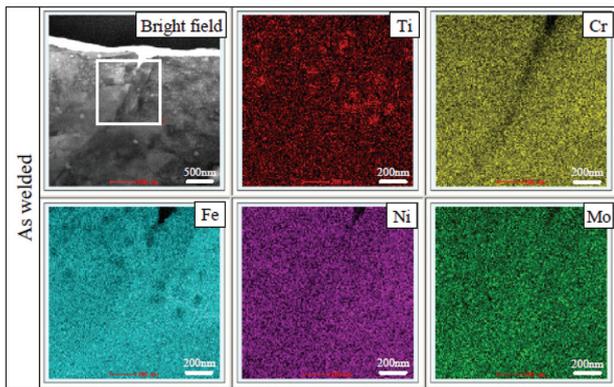


図5 溶接まま材 HAZ 部表面直下の STEM/EDS による元素分布

Elemental distribution in the vicinity of surface at HAZ of as welded material by STEM (scanning transmission electron microscopy)/EDS mapping

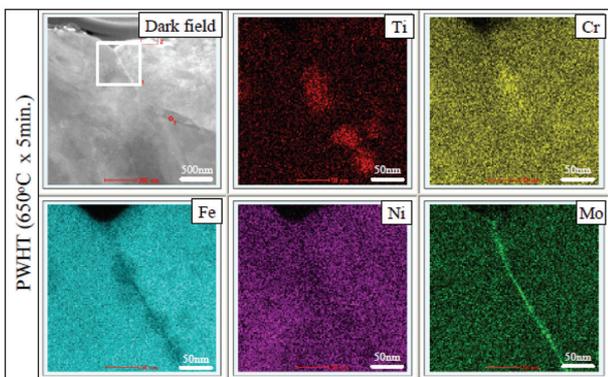


図6 PWHT 材 HAZ 部表面直下の STEM/EDS による元素分布

Elemental distribution in the vicinity of surface at HAZ of PWHT material by STEM/EDS mapping

ズムの解明と利用技術の確立をユーザーとの共同研究を通して実施した。その結果、ユーザーから一連の IGSCC メカニズムとその対策について学会発表された¹³⁾。

4. 新型 2 相ステンレス鋼 DP25U の開発

4.1 開発の狙いと材料の成分設計

スーパー 13Cr ラインパイプ鋼においては、前項で述べた通り溶接部での応力腐食割れを防止するために PWHT が有効であり、その適用によって幅広く使用されてきている。一方で、PWHT が敷設時における施工能率の低下やコストに与える影響から、PWHT フリーを指向するユーザーもある。一方、2 相ステンレス鋼は、PWHT フリーで適用可能であるが、初期コストが高いことが問題点の一つである。

そこで PWHT フリーで適用可能であり、且つ既存 2 相ステンレス鋼とスーパー 13Cr 鋼の中間に位置づけられる商品として新型 2 相ステンレス鋼 DP25U の開発を行った。

成分設計において、まず PWHT を不要とするためにスーパー 13Cr 鋼よりも Cr 含有量を増加させ、不働態皮膜の安定化を図った。次に、既存 2 相ステンレス鋼である DP8 や DP3W においては、図 1 のような H₂S 環境まで優れた耐食性を確保するために Mo を 3mass% 以上含有していることを踏まえ、DP25U の適用環境を微量 H₂S に限定することで、Mo 含有量を低減することにより合金コストの低減化を狙った。更に、Mo の代わりに Cu を添加することで H₂S 環境中での耐食性の確保も達成できている。これらの設計コンセプトから実験室での検討を実施し、DP25U の主要成分を 25Cr-5Ni-1Mo-2.5Cu-0.18N として決定した^{14,15)}。既存 2 相鋼のカテゴリーにおける DP25U の位置づけは図 7 に示すように、Cr, Ni や Mo を低減して高 Mn とする設計のリーク 2 相には分類されず、既存 2 相ステンレス鋼からの Modified グレードとして位置付けられている。

4.2 各種性能とその適用性

DP25U はトライアル製造も実施しており、その性能について紹介する。

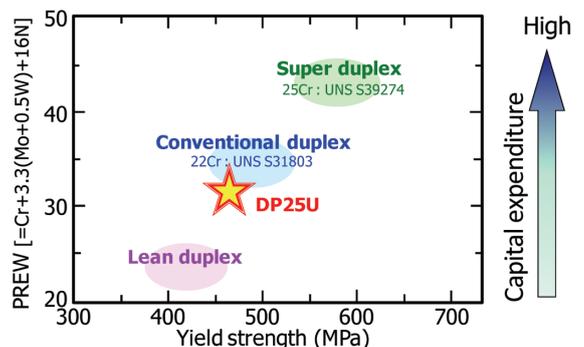


図7 開発材 DP25U の位置づけ
Category of developed duplex stainless steel

製造方法としては製管プロセスの後、最終溶体化熱処理を実施する。製造されたパイプの強度および低温靱性を図8, 9に示す。DP25Uは溶体化まで65ksi以上の強度を達成しており、強度としては65ksiグレードとした。また低温においても高い衝撃エネルギーを示しており、優れた靱性を有する鋼種である。溶接継手における耐食性については表4に示す条件にて溶接された継手で調査、スーパー13Cr鋼と比較して評価した。

まず、高温におけるSCC感受性の評価結果を表5に示す。SCC感受性は高Cl⁻環境下にて4点曲げ試験で実施し、SCCの発生は認められなかった。この結果、DP25UはCu backingのGMAW条件においてPWHT無しでも高温での耐SCC性を有することが明らかとなった。

表4 DP25U 溶接継ぎ手作製条件
Welding conditions for joints of DP25U

Welding process		Welding consumables	PWHT	
GMAW (Cu backing)	1G	25%Cr duplex	No	

Process	PGMAW	Position: ASME 1G		
Joint design				
Preheat	None	Interpass temp.	150°C max.	
PWHT	Not applied			

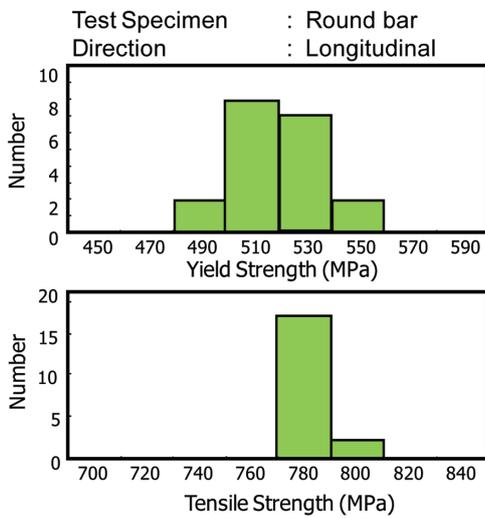


図8 DP25Uの強度分布

Distribution for mechanical properties of developed material

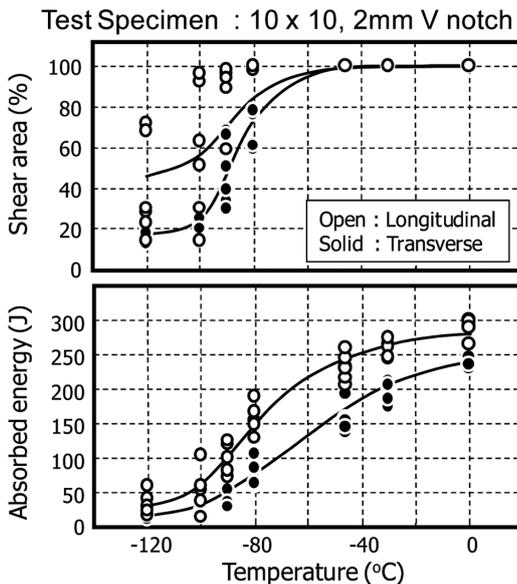


図9 DP25Uの靱性
Toughness of developed material

表5 DP25U 溶接継ぎ手の耐SCC性評価結果
SCC test results for welded joints of DP25U

Material	PWHT	Test conditions			Results
		Cl ⁻ (mg/L)	CO ₂ (bar)	Temp. (°C)	
DP25U	No	180000	10	175	No SCC (0/2)
13CrS	No	180000	10	110	SCC (2/2)
	650°C × 5 min				No SCC (0/2)

Note : No SCC / No tested samples

表6 DP25U 溶接継ぎ手の耐SSC性評価結果
SSC test results for welded joints of DP25U

Simulated condition	Solution	pH	Gas	Temp. (°C)
Gas	0.17 wt% NaCl (Cl ⁻ : 1000 mg/L)	3.5	0.04 bar H ₂ S (CO ₂ bal.)	90
Oil	25 wt% NaCl (Cl ⁻ : 180000 mg/L)	4.5		

次に、H₂S環境中でのSSC感受性評価に関して、その試験条件を表6に示す。試験温度は2相ステンレス鋼において最も感受性が高まる90°Cの環境下で実施した。試験条件は代表的なGas条件とOil条件を選定した。

試験結果をpHとH₂S分圧の使用環境推奨マップとして図10に示す。図には、PWHTを施したスーパー13Cr鋼溶接継手部の結果を併記している。DP25U溶接継手部はOil条件とGas条件ともにスーパー13Cr鋼溶接継手部に適用困難な環境条件においてもSSCの発生は認められなかった。このことから、耐SSC性の観点からもDP25Uはスーパー13Cr鋼よりも優れた耐食性を示すことが明らかとなった。

5. 結 言

CO₂, Cl⁻, H₂Sを含む腐食環境で使用可能なSolidのス

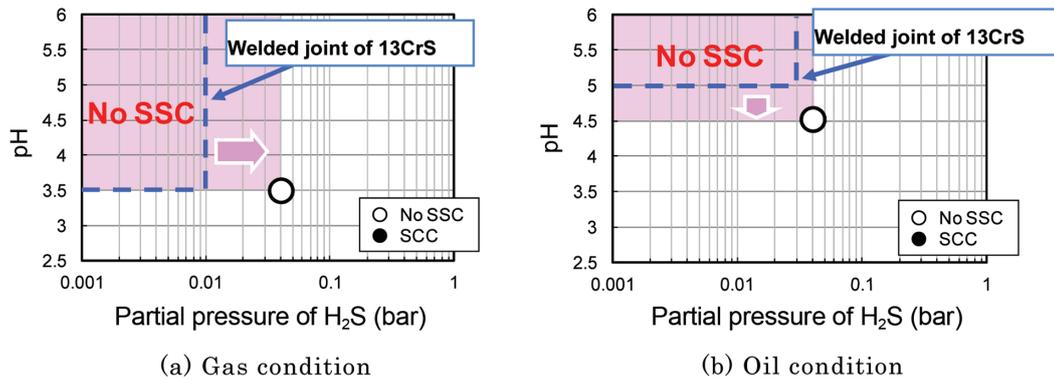


図 10 DP25U 溶接継ぎ手の耐 SSC 性 使用環境推奨マップ
Recommendable environments of new duplex stainless steel

ステンレス鋼ラインパイプの製品群について、その性能や特徴についてまとめた。次に、ステンレス鋼ラインパイプで課題となったスーパー 13Cr 鋼の高温塩化物応力腐食割れの発現メカニズムとその実使用上の対策について述べた。この応力腐食割れは溶接後の管内面の高温 HAZ における粒界応力腐食割れであり、そのメカニズムを考慮するとこの応力腐食割れは適切な溶接後熱処理によって回避可能であることを示した。最後に、新しい材質として溶接後熱処理が不要な Solid のステンレス鋼ラインパイプ DP25U の開発の考え方と成分、機械的性質、溶接部の耐食性能についてまとめた。

これら、ステンレス鋼ラインパイプの製品ラインアップと適用技術によって、ユーザーでのパイプライン敷設性やコスト最適化に関する要望への適応範囲が広がるものと期待される。

参考文献

- 1) Ueda, M., Kushida, T., Kondo, K., Kudo, T.: Corrosion/92. Paper No.55, NACE International, 1992
- 2) Ueda, M., Amaya, H., Kondo, K., Ogawa, K., Mori, T., Kobayashi, T.: Proceedings of Eurocorr/96. SessionVII, 1996
- 3) Miyata, Y., Kimura, M., Murase, F.: Kawasaki Steel Technical Report. 38, 53 (1998)
- 4) Coudreuse, L., Ligier, V., Lojewski, C., Toussaint, P.: Supermartensitic Stainless Steels 2002. No. P022, Brussels, 2002
- 5) Rogne, T., Svenning, M.: Supermartensitic Stainless Steels 2002. No. P024, Brussels, 2002
- 6) Woolin, P.: Stainless Steel World 2005. No. P5045, Maastricht, 2005
- 7) Rogne, T., Lange, H. I., Svenning, M., Aldstedt, S., Solberg, J. K., Ladanova, E., Olsen, S., Howard, R., Leturno, R.: Corrosion/2002. Paper No. 02428, NACE International, 2002
- 8) Amaya, H., Kondo, K., Taniyama, A., Sagara, M., Ogawa, K., Murase, T., Hirata, H., Takabe, H., Ueda, M.: Corrosion/2004. Paper No. 04124, NACE International, 2004
- 9) 谷山, 天谷, 小川, 植田, 平田: 日本金属学会誌. 68, 269-274 (2004)
- 10) 宮田, 木村, 小関: JFE 技報. (9), 13-18 (2005)
- 11) Amaya, H., Taniyama, A., Ogawa, K., Ueda, M.: Corrosion/2007. Paper No. 07091, NACE International, 2007
- 12) Amaya, H., Taniyama, A., Ogawa, K., Ueda, M.: Corrosion/2008. Paper No.08100, NACE International, 2008
- 13) Wilms, M., Jong, J. G., Huisinga, S., Majoor, J.C.J.E., Haswell, R.: Corrosion/2013. Paper No.2684, NACE International, 2013
- 14) Motoya, D., Yamada, K., Nakatsuka, S., Takabe, H., Hamada, M., Amaya, H., Ueda, M., Sagara, S., Ogawa, K.: Eurocorr 2012. 2012
- 15) Sagara, M., Nishimura, A., Nakatsuka, S., Yamada, K., Motoya, D., Takabe, H., Amaya, H., Ogawa, K., Ueda, M.: Corrosion/2013. Paper No.2561, NACE International, 2013



相良雅之 Masayuki SAGARA
鉄鋼研究所 鋼管研究部
主幹研究員 博士(工学)
兵庫県尼崎市扶桑町1-8 〒660-0891



谷山 明 Akira TANIYAMA
先端技術研究所 解析科学研究部
上席主幹研究員 博士(工学)



元家大介 Daisuke MOTOYA
和歌山製鉄所 カスタマー技術部



天谷 尚 Hisashi AMAYA
和歌山製鉄所 カスタマー技術部
上席主幹 博士(工学)



山田健太 Kenta YAMADA
和歌山製鉄所 継手開発マーケティング部



小川和博 Kazuhiro OGAWA
鉄鋼研究所 鋼管研究部
上席主幹研究員 博士(工学)



高部秀樹 Hideki TAKABE
和歌山製鉄所 カスタマー技術部
継目無管材料開発室長 博士(工学)



植田昌克 Masakatsu UEDA
和歌山製鉄所 カスタマー技術部
上席主幹 工学博士