

討18 ラインパイプ鋼の水素ふくれ

新日鐵(株) 製品技術研究所 ○飯野 牧夫 野村 亘史
竹沢 博 権藤 永

1. はじめに サワーガス環境下におけるラインパイプの水素誘起破壊は、同環境から侵入した水素が非金属介在物と地鉄の界面にガスとして析出して水素ふくれ（内部ふくれ）を作り、そのガス圧が重要な役目を果たしながら進展する。この点が同環境下の高強度油井管のそれとは異なる：高強度材料は高強度化の代償として鋼中に導入された諸欠陥が原因になって水素脆化し易い状態になっているために、水素誘起破壊の進展には水素ふくれ（内部ふくれ）の助けを必ずしも必要としない。

同じサワーガス環境下の水素誘起破壊でも、上に述べた進展機構の違いから、高強度油井管のそれは硫化物応力割れ (Sulfide Stress Cracking)、ラインパイプのそれは水素ふくれ (Blistering) と分類されている¹⁾。最近の進んだ製鋼技術の産み出した清浄鋼にみられる水素ふくれは従来のそれに比べて小さく、そのまわりの塑性変形は一般に板表面に達しないので、この場合は内部ふくれ (Internal Blistering) と言った方がぴったりする²⁾。

内部ふくれに誘発される破壊進展の様子、鋼の水素ふくれ抵抗に及ぼす各種因子の影響、さらに水素ふくれ抵抗の高いラインパイプ鋼材開発の考え方を下にまとめたい。

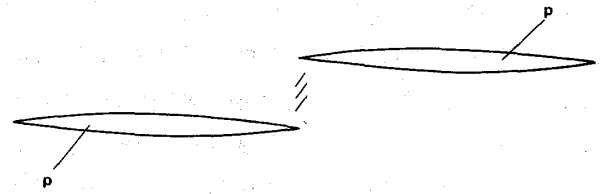


Fig. 1. Pressure relaxation by plastic deformation of internal blisters.
p is the pressure of hydrogen molecules precipitated within the cracks

2. ラインパイプの水素誘起破壊の特徴 ラインパイプの水素による破壊は、上に述べた水素ふくれが互いに水素内圧と（外力のある場合には）外力の下でつながることによって進展する。この水素ふくれが鋼板表面近くにあるときには、ふくれ尖端の剪断応力はふくれと自由表面の間の著しい塑性変形によって緩和される。二つのふくれが鋼の内部で Fig. 1 に示す位置関係にある場合を考えれば、この場合にも、ふくれ尖端の剪断応力は尖端を結ぶ塑性変形によって緩和することができる。この応力緩和の過程がふくれ本来の特徴であり、この過程が繰り返されると浸漬試験で観察されるステップ状割れになる (Fig. 2³⁾)。応力下の水素ふくれの増殖の様子は以上と著しく異なり、Fig. 3 に示すよ

うに応力軸に直交する線に沿って並ぶ。この場合、ふくれのまわりはあまり変形しない点が Fig. 2 と対比的である。これはふくれの尖端の剪断応力が外力に打ち消されて低くなり、ふくれのまわりの応力状態が大きく変化したためである³⁾。ふ

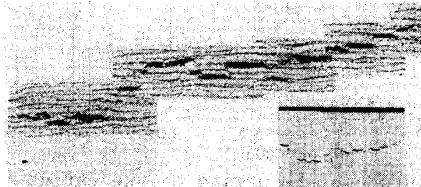


Fig. 2 Stepwise extension of internal blister array observed in immersion test⁽³⁾

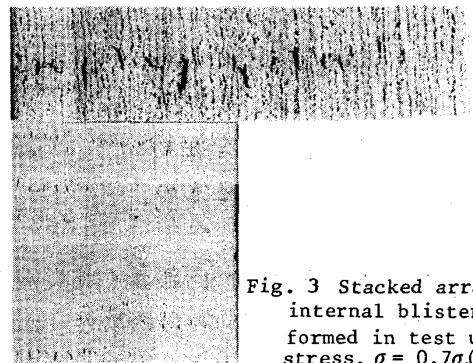


Fig. 3 Stacked array of internal blisters formed in test under stress, $\sigma = 0.7\sigma_0$ ⁽³⁾

くれの間には少ない変形と小さな割れが生じ、これがやがてふくれどうしをつなぐ。“浸漬試験”と応力下の試験における水素誘起破壊進展のしかたがこのように違う以上、両試験は違った材料評価をする可能性が濃い。この問題は別途検討することとするが、ここでは上に述べた理由により筆者等の材料評価が浸漬試験および応力下の試験の両面評価に基いていることを指摘しておく。

2. 実験方法

供試材はラインパイプ用のAPI 5LX X42~X70圧延まま材で、金属組織は

フェライト・パーライト (Pで表わす) あるいは針状フェライト(A) である。また供試材には実験室的溶製、シミュレート制御圧延材(L) および工業用鋼(I)が含まれる。たとえばPIはフェライト・パーライト組織からなる工業用鋼を表わす。Pの典型的な化学成分はC=0.1%, Si=0.25%, Mn=1.30%, Nb=0.05%, Aの典型的な化学成分はC=0.05%, Si=0.3%, Mn=1.5%, Nb=0.07%, Mo=0.30%である。

水素誘起破壊抵抗評価のために定荷重引張り式遅れ破壊試験および浸漬試験を行った。定荷重試験の水素添加は再現性のよい定電流電解により、電解条件は：電解液 5% H₂SO₄+10mg/l NaAsO₂, 電解電流密度 8mA/cm², 試験片は断面 4mm (厚さ) × 5mm (幅) の平滑試験片で圧延直角方向に切り出したもの。定荷重試験の詳細および浸漬試験方法は別報3)などに述べた通りである。試験 (浸漬試験) 後の水素ふくれ (内部ふくれ) 進展度は超音波検査 (UST; Fig.6 参照) により求めた。試験中に鋼中に吸蔵される水素の目安として、試験後 45℃に72h保った試験片から放出されるガスをグリセリン中に集め、標準状態の体積に換算したものを求め、これをN₀で表わす。

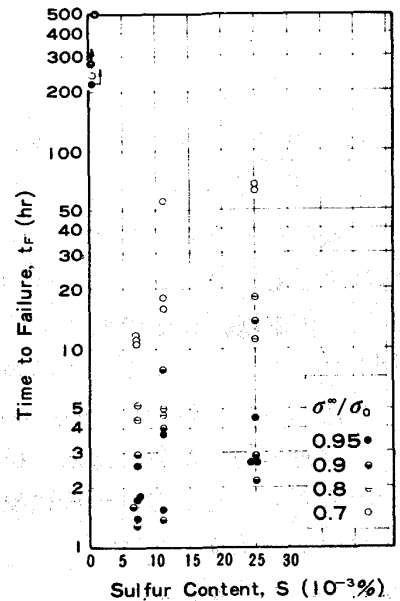


Fig. 4 Dependence on sulfur content of time to failure in constant load test under hydrogenation (4)

3. 実験結果および考察

3.1 水素誘起破壊抵抗に及ぼす鋼中S含有量の影響

1に述べたようにラインパイプ鋼の水素誘起

破壊は、介在物とくに圧延で伸びたMnSと地鉄の界面に核生成する。3.1ではこのタイプの水素誘起破壊抵抗に及ぼす鋼中S含有量の影響を調べる。PL材について定荷重試験の破断時間t_FのS含有量依存を求めた結果をFig.4に示す⁴⁾。この図によれば、ただS含有量を0.007%程度に低くしてもt_Fは長く

ならない。一方PL, PIあるいはAL材のS含有量を0.001%程度まで低くすると内部ふくれは減るが無くないという結果も得られており、“浸漬試験”による水素ふくれの全くない鋼を実現するためには後に述べる介在物形状制御が不可欠であるものと考えられる。

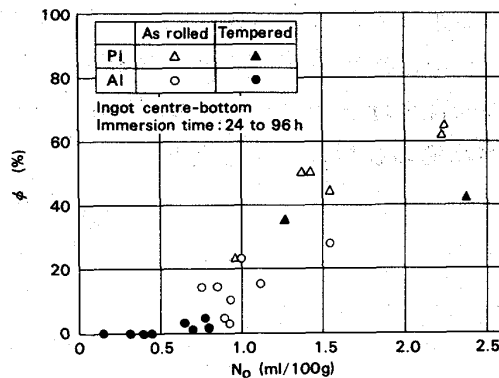


Fig. 5 Influence of tempering on the extent of internal blistering, phi, and N₀

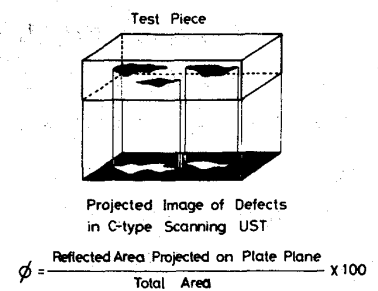


Fig. 6 To illustrate phi appearing in Fig. 5

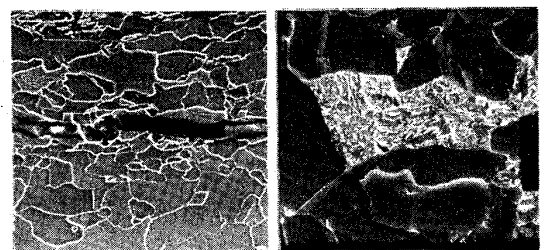
3.2 熱処理の影響

内部ふくれ尖端の材料のK_{IC}¹ (水素を含んだ材料の板厚方向の破壊靱性) が小さくて次式を満足すれば、内部ふくれは大きな板面平行割れに成長しうる^{*}：

$$K_{IC}^1 < p (\pi c f)^{1/2} \dots \dots \dots (1)$$

熱処理によりK_{IC}¹の値、あるいはまた試料表面の腐食抵抗したがって環境からの水素侵入量が影響をうけるものと考えられる。この影響は浸漬試験により見ることができはすである。

* P=ふくれ内圧, 2c=ふくれサイズ, f=内部ふくれの分布状態を表わすファクタ, f=1



(a) as rolled (b) tempered
Fig. 7 Appearance of martensite islet, M', As influenced by tempering

焼戻しの影響 P I材とA I材の焼戻し効果を比較し、その効果の原因を考えてみよう。Fig.5がその比較図で、この図によれば焼戻し効果はA I材では著しいがP I材では少ない。Fig.5中の ϕ はFig.6に説明される量で、試験中の内部ふくれ進展度の目安である。A I材に認められた効果の原因は金属組織中に認められる高炭素島状マルテンサイトM'の完全な分解にあることがFig.7に示した組織観察等により推定づけられる。この際、焼戻しによって強度低下は起っていない。Fig.8に示した腐食速度測定結果も考え合わせると、結局焼戻しにより試料内部では(1)式の K_{IC} を上昇させる効果の他に、試料表面で腐食抵抗を上昇させその結果水素吸蔵量 N_0 を幾分減少させている効果も無視できない。P I材の場合、組織中の著しいパーライト・バンドの存在のためにバンド中に混入するM'を分解してもあまり効果がないものと推定される。

焼準およびQTの影響 これらの熱処理により、腐食速度したがって N_0 の値の低下が一部認められたが、内部ふくれ率 ϕ を著しく低下させる効果は認められなかった。

3.3 湿潤硫化水素環境下の鋼の腐食および N_0 に及ぼす合金元素の影響 後に述べる耐サワーガス鋼材の合金設計の基礎データとして鋼の腐食および水素侵入に及ぼす各種合金元素の影響を調べた。結果を要約すれば：(a) 0.3%Cu (Ib) ; 0.6%Cr (IVa) ; 0.08%Bi (Vb) ; 0.2%NiなどのⅧ族元素 (0.02%Rh, 0.08%PdあるいはPt)は腐食および N_0 の値を著しく低下する効果をもつ元素である。(b) 0.02%Ti (IVa) ; 0.02%Geあるいは0.2%Sn (IVb)はある程度効果を示す。(c) 0.32%までのAl 0.5%までのY (III a) ; 0.08%までのZrあるいはHf (IVa) ; 0.8%までのSi (IVb) ; 0.08%までのTa (Va) ; 0.4%までのMo, 0.02%までのW (VI a)などは上記効果を殆んど示さないかあるいは逆効果を示し、Ⅷ族元素でも0.08%までのCoあるいはIrは効果が少ないなどこの問題はまだ分からない点が多く今後の系統的な研究が必要である。また次のような合金元素効果の相互作用が観察されるので合金複合添加に際しては細心の注意が必要である：(d) 0.3%Mo含有鋼(AL)へのCuの添加は腐食および N_0 を著しく増大させる。(e) 0.3%Cu含有鋼(PL)へのNiの添加も腐食および N_0 の増大をもたらしることがある。合金添加による N_0 の減少はFig.9やFig.10に示されているように、腐食速度の減少の結果であると考えてよい場合が多い。

3.4 内部ふくれ挙動に及ぼす介在物形状の影響 内部ふくれを形成するのに最も好都合の場所は平らに伸びた介在物・地鉄界面のような欠陥である。平らな欠陥に水素が析出すれば欠陥の尖端には $(\int_0^t dt DP\sqrt{\pi c/kT})^{4/5}$ に比例する数の水素原子が集まる⁵⁾****で、欠陥は加速的な加圧を続けるかあるいは(1)式が満足されればまわりの地鉄を割って板面平行割れに発展する。ガス圧の加わった丸い欠陥のまわりに

*** 650℃, 30分空冷

**** 焼準930℃, 30分空冷; QT 930℃, 30分油冷, 650℃, 30分空冷

***** D=水素の拡散定数, k=ボルツマン定数, T=絶対温度

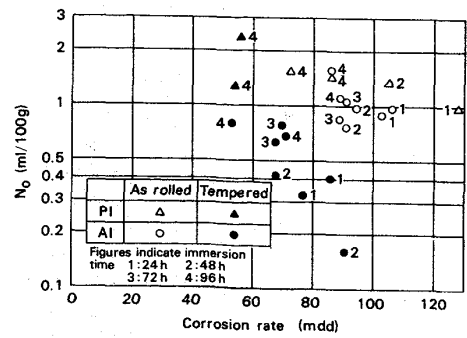


Fig. 8 Influence of tempering on corrosion and N_0

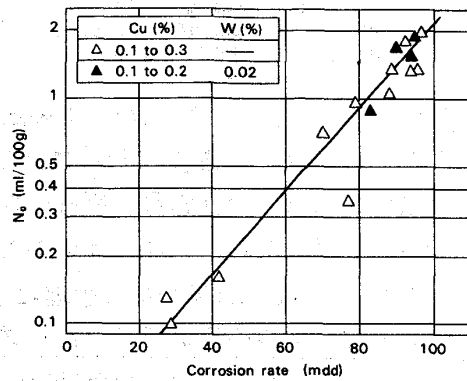


Fig. 9 Relation between corrosion rate and N_0 for Cu or Cu-W bearing steel

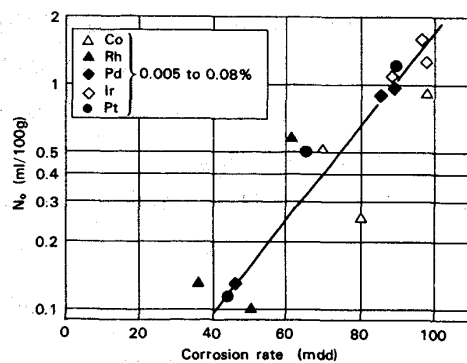


Fig. 10 Relation between corrosion rate and N_0 for Co, Rh, Pd, Ir or Pt bearing steel

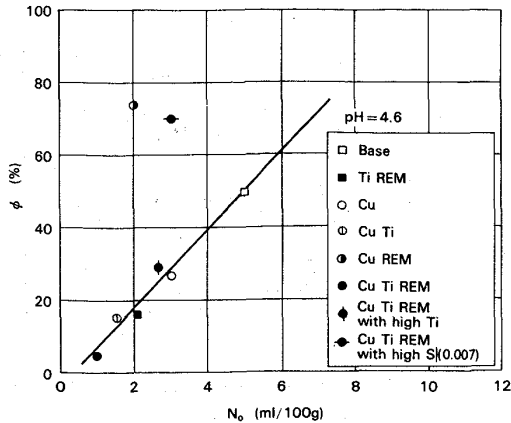


Fig. 11 Separate and combined influence of Cu, Ti and REM on the extent of internal blistering, ϕ , and N_o for laboratory-prepared steel

Table 1 Separate and combined influence of Ti and REM on immersion test results for industrial steel (a)

Code	Alloyed Composition (b)				Immersion Test Results (c)	
	Cu	Ti	Ce	S	N_o	C-Scanning UST
PI155	0.21	-	-	0.002	0.64 ml/100g	considerable
PI173	0.20	0.026	-	0.002	1.18	appreciable
PI160	0.21	-	0.005	0.002	1.55	moderate
PI178	0.21	0.012	0.006	0.002	0.83	none
PI150	0.20	0.024	0.005	0.002	1.27	inappreciable

(a) Machined from steel pipe corresponding to ingot centre top position
 (b) in weight percent
 (c) Transducer frequency 10MHz

は三軸応力勾配が生じないために上のようなことは起らない。これが水素ふくれ対策において介在物形状制御が有効な理由である。Fig. 11およびTable 1にPL材, PI材について示したデータからも水素ふくれ抵抗に及ぼす介在物形状制御の効果は明らかである。これらの結果はTable 2に説明した介在物形状制御の成功の条件と結びつけて納得されるであろう。Table 2は, REM 単独では介在物制御は不完全であるが, Ti-REMの複合処理により工業的に完全になることを示している⁶⁾

4. 水素ふくれ抵抗の高いラインパイプ鋼の合金設計

以上に述べた各種因子の解析に基いて,

内部ふくれを起さない鋼材の合金設計が可能である。前述のごとく, 著しいパーライトバンドを伴ったフェライトパーライト組織の場合, 内部ふくれはバンドに沿って大きな板面平行割れに発展し易いためFig. 11やTable 1に示した水素侵入対策と完全な介在物制御対策の併用により内部ふくれ抵抗の非常に高い鋼の開発が可能になる。Table 3は, 0.25%Cu-0.01%Wの複合添加により, N_o は著しく減少し, 浸漬試験による内部ふくれはなくなるが, 応力下の特性を改善するためには, さらに適量のTi (0.01%)およびREMの複合処理による完全な介在物制御が必要となることを示している。Table 1に示した工業用鋼 (Cu-Ti-REM含有鋼)については, その溶接部 (余盛まま試片)の定荷重試験特性も著しく優れていることが示される⁷⁾

Table 2 Change in composition and shape of non-metallic inclusions caused by addition of Ti and REM

Composition state of inclusion	155 Nb-Cu	173 Nb-Cu-Ti	160 Nb-Cu-Rem	178 Nb-Cu-Ti-Rem	150 Nb-Cu-Ti-Rem
MnS	① (a)	①	③	①	①
Al ₂ O ₃					
MnS	Numerous	A few	A few	A few	Moderate
REM-S-O (b)	-	-	Numerous	Moderate	Moderate
Al ₂ O ₃					
Ti-N					
REM-S (b)	-	A few	-	Numerous	Numerous
REM-S-O					
Nb-C					
Ti-C		Numerous	-	A few	A few
Ti-N					

(a) Figure in circle denotes relative quantity of the elongated inclusion
 (b) some times accompanied by MnS, not elongated

Table 3 Results of immersion test and constant load test for Cu-W, Ti and/or REM bearing laboratory-prepared steels

Code	Alloyed Composition (a)					Immersion Test (c)		CLT (d)	
	Cu	W	Ti	REM	S	N_o (b)	C-Scan UST	t_F	
PLCF10	-	-	-	-	0.001	0.70/0.99	reflected	< 70 h	
PLCF11	0.25	0.02	-	-	0.001	< 0.1	none	< 70	
PLCF34	-	-	0.012	-	0.003	1.25/1.73	reflected	< 70	
PLCF35	-	-	0.029	-	0.003	1.67/2.14	reflected	< 70	
PLCF36	-	-	-	0.012	0.003	2.20/3.69	reflected	< 70	
PLCF40	-	-	0.016	0.011	0.002	1.25/1.67	reflected	< 70	
PLCF37	0.24	0.01	0.015	-	0.001	< 0.1	none	200/400	
PLCF38	0.27	0.01	0.033	-	0.001	< 0.1	none	< 70	
PLCF21	0.25	0.01	0.010	0.012	0.003	< 0.1	none	> 400	
PLCF22	0.24	0.01	0.030	0.026	0.002	< 0.1	none	< 70	

(a) in weight percent (c) UST transducer frequency 5MHz
 (b) in ml/100g steel (d) Constant load test, $\sigma = 0.7\sigma_0$

文献 1) J.P.Hirth & H.H.Johnson: Corrosion, 32, (1976), 2) E.Sunami, M.Tanimura & G.Tenmyo: Boshoku Gijutsu, 23, 281 (1974). 3) 飯野牧夫: 鉄と鋼, 64, 1578 (1978). 4) 飯野牧夫: 鉄と鋼, 63, s 377 (1977). 5) M.Iino: Eng. Frac. Mech, 10, 1 (1978), 6) 飯野牧夫, 田辺容道, 野村亘史, 柴田政明, 山下康彦: 鉄と鋼 63s 378 (1977), 7) 飯野牧夫, 中西昭一, 野村亘夫: 鉄と鋼 63, s 705 (1977)