

討19

ラインパイプ用鋼の水素誘起われ、応力腐食われにおよぼす
合金元素、顕微鏡組織の影響

日本鋼管(株)技術研究所 ○稲垣裕輔 谷村昌幸

I. 緒言

近年、 H_2S をふくむ原油、天然ガス輸送用のパイプラインの破損、漏洩事故と関連して、これらのパイプライン用鋼材の水素誘起われ、応力腐食われの防止策が鋼材製造の立場¹⁾、パイプラインの保守管理の立場²⁾の両面から精力的に検討されている。材料面からこれらのわれを根本的に防止するためには、これらのわれ形成の素過程である (1)・ H_2S の腐食による鋼表面での水素発生反応 (2)・鋼中への水素の侵入拡散 (3)・われの核生成、成長、連結過程。におよぼす合金元素、第二相粒子、顕微鏡組織の影響を基本的に明らかにする必要がある。

このような観点から本研究では、鋼表面での水素発生量と対応すると考えられる腐食速度、鋼中への侵入水素量と対応すると考えられる拡散性水素量、水素誘起われ試験のわれ長さ、応力腐食われ試験における破断挙動におよぼす合金元素、顕微鏡組織の影響について系統的に調査した。その結果、合金元素添加もしくは合金元素添加と加工熱処理を組み合わせる顕微鏡組織制御をおこなうことによりこれらのわれを防止しうる可能性を見出した。以下にその主な結果を報告する。

II. 合金元素添加による水素誘起われ、応力腐食われの防止

II-1. Cu 添加鋼

図1~3はCu量のことなる0.1% C - 0.25% Si - 1.35% Mn - 0.005% S - 0.03% Nb 50 kg 真空溶解鋼を仕上温度800°Cで制御圧延し、 H_2S 飽和人工海水中で水素誘起われ試験をおこなった場合の結果を示す。Cu添加量が0.2%以上では、腐食速度、拡散性水素量が急激に減少し、われは皆無となる。Cu添加量が0.2%以上になると試料表面に密着性のよい黒色の被膜が形成し、腐食量の経時変化が線形則から $1/2$ 乗則に移行することを考えると、Cu添加によって被膜が緻密化するため被膜のすき間を介して溶液が鋼表面に到達することが困難になり、被膜中のイオンまたは電子の輸送現象によって腐食反応が支配されるようになるため腐食速度が減少するものと考えられる。この表面被膜は、形成初期には微量の水素の侵入を許すが、安定化すれば、きわめて水素を透過しがたい。このようにCu添加鋼においては、密着性保護被膜によって水素発生反応、水素の鋼中への侵入拡散の両過程を抑制するため、水素誘起われを完全に防止しうるものと考えられ、被膜制御による水素誘起われ防止の代表例といえよう。

このようなCuの効果は、試料に焼入れ、焼もどし、あるいは焼ならしのような熱処理をおこなっても消失しない。このことはこの効果が顕微鏡組織に無関係であり、その本質が被膜中のCu原子の存在状態にあることを示している。

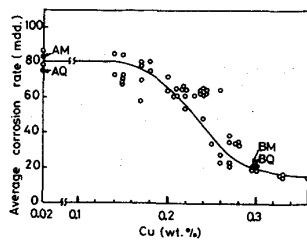


図1. 腐食速度におよぼすCu量の影響

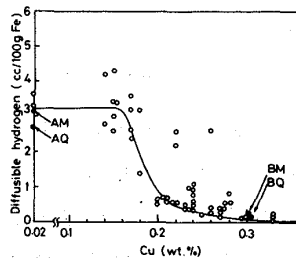


図2. 拡散性水素量におよぼすCu量の影響

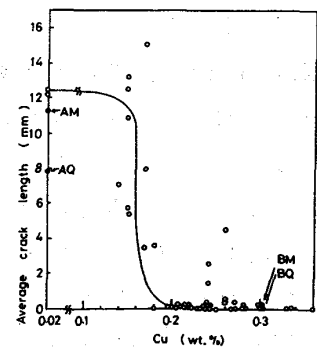


図3. 平均われ長さにおよぼすCu量の影響

Cu 添加鋼においては Mo など、ある種の第三元素を添加すると被膜形成が阻止され、図 4 に示すように腐食速度、拡散性水素量が増大しわれが発生する。このため、成分、製造履歴の複雑な現場製造鋼においては、図 1 が示すよりも多量の Cu を添加せねば、われを防止できない場合もある。

被膜形成に対し Cu = 0.2 % という臨界濃度が存在し、これが Mo ほどの第三元素の影響を受けることは、被膜中における Cu の役割を考える上できわめて重要であるが詳細な機構は未だ明らかでない。

試験環境を変えて Cu 添加鋼の水素誘起われ試験をおこなった結果によれば、PH が約 4.6 以下に低下すると Cu 添加の効果は失われてしまう。これは、この PH 値前後で硫化物被膜の結晶構造が変化することと関連している可能性も考えられる。

このため、Cu 添加鋼の使用しうる環境はある程度、限られているが、保護被膜の形成される条件下では応力腐食われも起さず、きわめて良好なパイプライン用鋼といえる。

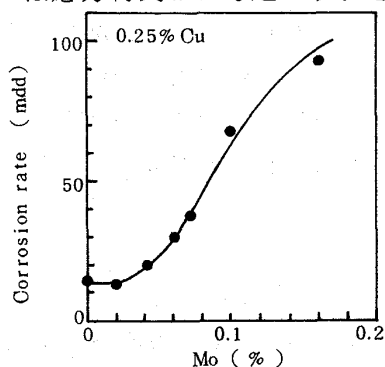


図 4. Cu 添加鋼の腐食速度におよぼす Mo の影響

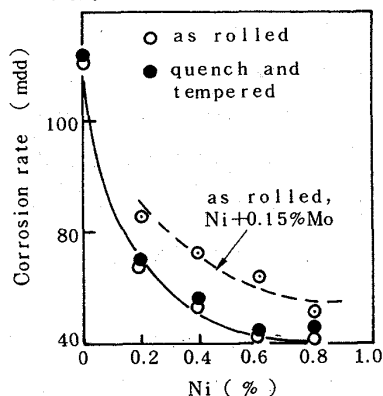


図 5. 腐食速度におよぼす Ni の影響

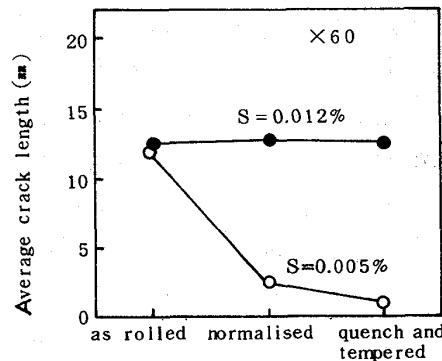


図 6. 水素誘起われにおよぼす熱処理の影響

II - 2. Ni 添加鋼

図 5 は Ni 量のことなる 0.1% C - 0.3% Si - 1.35% Mn - 0.005% S - 0.03% Nb 50 kg 大気溶解鋼を仕上温度 800°C で制御圧延した試料の H₂S 飽和人工海水中で水素誘起われ試験をおこなった場合の腐食速度と Ni 量の関係で、Ni が 0.6% 以上になると試料表面に黒色の被膜が形成し、腐食速度、拡散性水素量、われ長さともに減少する。図 5 に示すようにこの効果は熱処理に無関係で Mo の同時添加によって消失することなど Cu 添加鋼と共通な点が多くやはり被膜制御の一例であると考えられる。しかし、H₂S 飽和 0.5% 酢酸 + 5% NaCl 水溶液のような pH の低い環境下では、Ni を添加すると腐食速度、拡散性水素量が増大するため、水素誘起われ、ならびに応力腐食われの形成を助長する可能性がある。このため、このような環境で使用する鋼材に対しては Ni の添加量は約 0.8% 以下にとどめるべきであろう。

III. 顕微鏡組織制御による水素誘起われ、応力腐食われ防止

III - 1. 加工熱処理による顕微鏡組織制御

通常もちいられている製造方法についてみると、低 S 鋼では一般に、制御圧延まま、焼ならし、焼入れ焼もどしの順に水素誘起われ感受性は低下する。図 6 は S 量のことなる X60 グレード制御圧延鋼 (仕上温度 800°C) に、さらに焼ならしまたは焼入れ焼もどし処理をおこなった場合の水素誘起われ感受性の変化を示す。低 S 鋼では、これらの熱処理、なかんずく、焼入れ焼もどし処理によってわれ感受性が低下することがわかる。この効果は、高グレード鋼ほど顕著であり、主として制御圧延によって形成したバンド状の低温度変態生成物が、これらの熱処理によって解消することによるものである。

応力腐食われに対しても焼入れ焼もどし材の方が制御圧延材よりも感受性は一般に低い。図 7. は、

0.1% C - 0.3% Si - 1.3% Mn - 0.004% S - 0.3% Cu - 0.2% Ni - 0.04% V 鋼を制御圧延した試料と焼入れ焼もどしをおこなった試料の H₂S 飽和 0.5% 酢酸 + 5% NaCl 水溶液中における定荷重引張試験の結果であり、焼入れ焼もどし材に比較して制御圧延材は破断限界応力が著しく低いことを示している。これは両者の顕微鏡組織の相異、なかんずく制御圧延鋼のバンド状

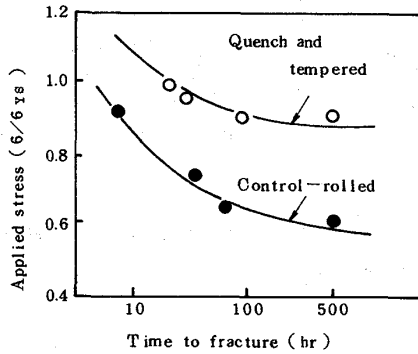


図7. 定荷重引張型応力腐食われ試験における付加応力と破断時間の関係

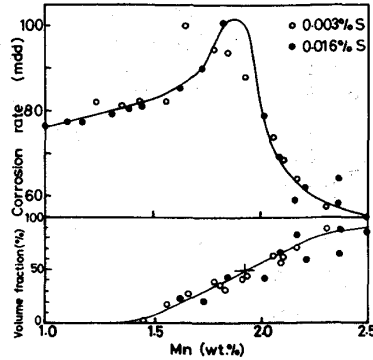


図8. Mn量と低炭素ペーナイトの体積率、腐食速度の関係

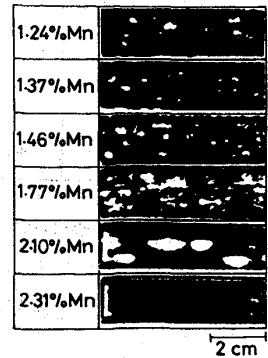


図9. 水素誘起われにおよぼす Mn 量の影響 (走査型超音波像)

組織が応力下におけるき裂の伝播挙動に影響を与えるためである³⁾。

制御圧延鋼におけるパーライト、ペーナイトなどのバンド組織は以上のべたごとく水素誘起われ、応力腐食われの重要な支配因子である。このようなバンド組織の形成はマクロには鋼塊凝固末期におけるデンドライト・アーム間のミクロ濃厚偏析に起因しているが、それ以上に制御圧延後の冷却過程で進行する変態のミクロな不均質性が大きく寄与していると考えられる。化学成分に関してはC、Mn、Mo、Cr、Niはバンド組織を構成する変態生成物の種類、分散を変え、Nb、Vは圧延によって展伸したr粒の再結晶を抑制することによってバンド組織の形成を促進する。0.1% C - 0.35% Si - 0.03% Nb - 0.08% Vを基本成分としMn量のことなる制御圧延鋼(仕上温度750℃)の場合、Mn = 1.0 ~ 1.8%の範囲ではMn量が増大するにつれてバンド組織が顕著になり、パーライトの一部がペーナイトで置きかわるようになる。図8にMn量の増大にともないペーナイトの体積率が増加してゆく状況を示した。図8には、H₂S飽和人工海水中における腐食速度も示してあるが、これらを対比するとバンド状ペーナイトは体積率50%までの範囲では体積率が増加するほど腐食反応すなわち水素発生反応を促進することがわかる。これはペーナイト相とフェライト相の間に局部電池が形成されるためであろう。拡散性水素量も腐食速度と類似したMn量依存性を示す。図9はこれらの試料の水素誘起われ発生状況を示す。バンド組織がもっとも顕著に発達する試料でわれは最大となるが、これはバンド状ペーナイトが本質的にわれ感受性が高く、しかも展伸していることによってわれの成長を助長しやすいことと同時に、上にのべたごとく鋼表面での水素発生量がきわめて大きくなる寄与しているものと考えられる。

制御圧延後の変態のミクロな進行過程は圧延前のr粒径、圧延スケジュール、仕上温度、圧延後の冷却速度などの加工熱処理条件の影響を受ける。したがってこれらの条件を適切にえらびバンド組織が形成しないように変態を進行させれば水素誘起われ感受性を改善することができると思われる。このような観点から0.1% C - 0.3% Si - 1.35 ~ 1.65% Mn - 0.04% Nb - 0.08% V 50 kg大気溶解鋼において、スラブ加熱温度を1250℃、1100℃として圧延前のr粒径を変えた後仕上温度800℃で制御圧延し、一部の試料は空冷し一部の試料は20℃/secで等速冷却した。

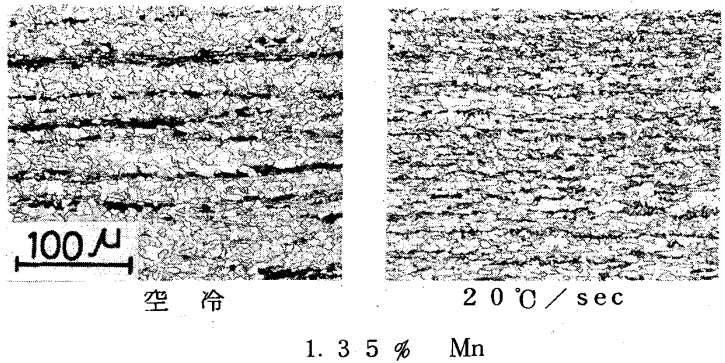
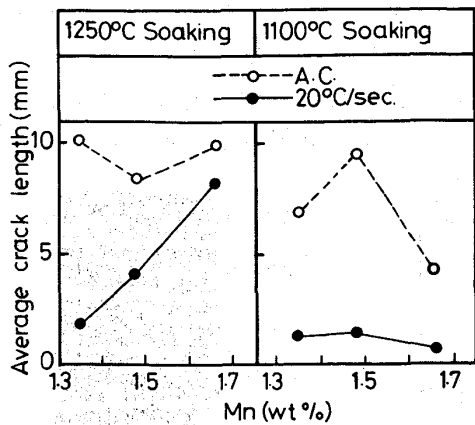


図 11. 顕微鏡組織におよぼす制御圧延後の冷却速度の影響 (スラブ加熱温度 1100°C)

図 10. 水素誘起われにおよぼすスラブ加熱温度、圧延後の冷却速度の影響

図 10 はこれらの試料を H_2S 飽和人工海水中で水素誘起われ試験した結果である。1100°C 加熱の場合は圧延後の冷却速度を高めるとわれ感受性はいちじるしく低減する。1250°C 加熱の場合この効果は Mn が高い場合顕著でない。1100°C 加熱の場合空冷材は細粒のバンド組織となったが冷却速度が速い場合は図 11 に示すように α 粒はさらに細粒化しその間にパーライト、低炭素ベーナイトが粒状に均一微細分散しており、バンド組織は消失している。このためわれ感受性は低減したと思われる。このような組織は、初期粒径の小さな r 粒に強度の制御圧延によって高密度の変形帯を導入し α 核の核生成位置を富化しかつ均一分散させた上で、急冷によって α 核の成長を抑えつつ過冷によって α 核の生成を促進することによってえられるもので、 α 核の成長にともなり変態界面での合金元素の濃化も起り難いためにバンド組織は形成されないと考えられる。この均一微細組織は応力腐食われに対しても有利であり、この種のわれを防止する上での変態組織制御の重要性を示唆するものといえよう。

III-2. 低炭素ベーナイト鋼

図 8 においてベーナイトの体積率が 6.0% 以上になり均一な低炭素ベーナイト組織が発達すると腐食速度が激減することがみとめられる。拡散性水素量、われ長さもこれにともない減少する。同様な効果は 2% Mn - 0.3% Mo 鋼、1.1% Mn - 0.7% Cr - 0.3% Mo 鋼など低炭素ベーナイト組織を有する鋼に共通してみとめられる現象でいずれの場合も独特の被膜が形成される。これらの効果は焼入れ焼もどし、焼ならしなど変態点をこす熱処理によって消失することから圧延によってえられる低炭素ベーナイト組織そのものまたはそれに附随した集合組織に起因すると考えられ、組織制御による水素誘起われ防止の可能性を示す一例といえる。

IV. 結 言

主として水素誘起われにおよぼす合金元素、顕微鏡組織の影響を検討した結果次の指針をえた。

- (1) pH の高い環境下では、合金元素添加、顕微鏡組織制御による被膜形成によってわれを防止できる。
- (2) pH の低い環境下では、保護被膜の形成は期待できないため、われ発生起点となる展伸硫化物を除去しわれ感受性の低い組織にする必要がある。われ感受性の低い組織としては焼入れ焼もどし鋼がもっとも好ましい。制御圧延鋼では微細フェライト粒の間にパーライト、低炭素ベーナイトを均一微細分散させた組織および均一な低炭素ベーナイト組織のわれ感受性が低い。

したがって、使用環境用途に応じ鋼種、グレード、製法をえらぶなど適切な材料選択が望まれる。

- V. 文献 (1) 稲垣; 配管技術, 19(1977) № 4, p79. (2) E. M. Moore, J. Warga, Mat. Perf. 15(1976) 6, p17 (3) 谷村、石沢: 鉄と鋼, 72(1976) S666