

討20

耐水素誘起割れラインパイプ用鋼の開発

川崎製鉄㈱ 技術研究所 ○中井揚一、理博 拜田治、理博 江見俊彦
千葉製鉄所 藤原昭敏、白石利明

1. 緒言 近年、湿潤硫化水素を含んだ環境下で使用されるラインパイプの水素誘起割れ（略してHIC）による破壊が大きな問題となり、材料メーカーを中心に精力的に研究が行なわれてきた。その結果、HIC促進試験法の確立、HIC発生機構の解明、HICに及ぼす冶金学的因子および環境因子の影響等についての研究報告が数多く発表され、HICの全容がほぼ明らかにされてきた。本報告では、既に学協会に発表してきた著者等の研究結果をまとめ、工場での量産化に適したHIC防止対策を中心に報告する。

2. 割れ感受性の評価と耐HIC鋼開発の目標基準 鋼材のHIC感受性を調査するための促進試験法として、いわゆる“B.Pテスト”が広く採用されている¹⁾。この試験の腐食条件が実際のサワーガス環境とどのような対応があるか、またこの試験によるHIC感受性の評価値が実際のパイプラインの破壊の危険性とどのような対応があるかは、耐HIC鋼を開発する上で重要な問題である。図1に示すように、 H_2S 濃度の増加とともに鋼中への侵入水素量は増加し、B.Pテスト条件での侵入水素量はHIC発生に必要な侵入量（図中の斜線）の約2倍の値を示している²⁾。実際のサワーガス中の H_2S 濃度、操業圧力等のデータをもとに推定すると、苛酷なラインでは、ほぼB.Pテストと同程度の腐食環境を示すことがある。鋼材のHIC感受性を評価する点ではB.Pテストの腐食環境は妥当なものと考えられる。

B.Pテストでの割れ感受性の評価は一般に試片断面の検鏡による割れ長さ率や割れ厚さ率^(%)¹⁾でなされているが、著者等は大型試片を用い、走査型USTにより内部の割れをその投影面積率（UST割れ面積率^(%)）で評価した。この手法は従来の手法に比べ簡便で精度がよく、さらに割れの広がりや分布状態をも把握することが出来る利点がある。板厚方向の貫通割れにつながる危険性があるとされているステップ割れの評価法としては、図2に示す如く、割れの先端に半径0.5mmの円を描き、その円内に他の割れが存在する場合には、これらの割れをステップ割れとみなし、ステップ割れ面積率（Crack Sensivity

Ratio:CSR）として評価した。CSRとUST割れ面積率の関係を図3に示す。UST割れ面積率が20%以下ならば、CSRはほぼ零であり、パイプの破壊につながる危険性を持ったステップ割れが存在しないと考えられる。そこで、このUST割れ面積率を耐HIC鋼開発の目標基準に設定した。さらに著者等はこれらB.Pテストの評価値と実際のパイプラインでの破壊の危険性との対応を確立するため、現在HICを含んだ実パイプ（長さ3m）の水圧破壊特性を調査している³⁾。現時点では、パイプの破壊は必ずHIC密集部で起り、降伏圧力、最高破壊圧力はほとんど影響を受けないが、破壊時の体積膨張率は、UST割れ面積率が約30%以上で著しく低下し、健全なパイプの10%にも満たない結果

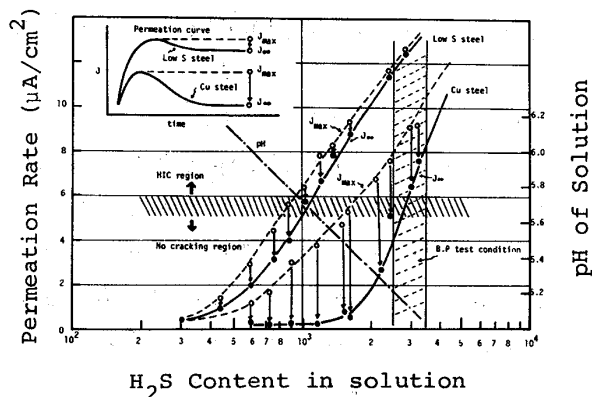


図1 水素透過量と H_2S 濃度の関係

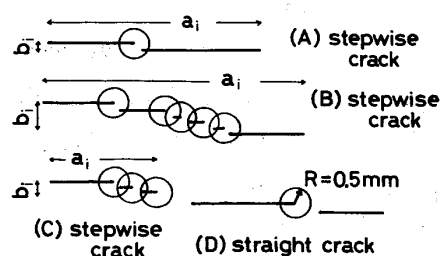


図2 ステップ割れ判定基準

を得ている。この様な結果を考慮すると、前述の耐HIC鋼開発の目標基準としてUST割れ面積率20%以下を設定したことは妥当であると考えられる。なお開発に当って、試験片はどれも鋼塊の最も割れ感受性の高いVまたは逆V偏析帯に相当する位置より採取し、調査したことは言うまでもない。

3. HIC防止対策 HICが生じる冶金学的因子を考慮すれば耐HIC鋼開発のための対策として、(1)腐食に伴って鋼中に侵入する水素量を押える、(2)割れの起点を減少させる、(3)割れの進展を防止する、に大別できる。

3-1. 鋼中への水素侵入量に及ぼす添加元素の影響；鋼中への水素の侵入を押える添加元素としてはCuが最も効果があると報告されており⁴⁾、著者等の電気化学的水素透過量の測定結果では、0.2%以上のCu添加により水素透過量が約1/2に減少することが明らかとなった。また図1にも示すように、Cu添加鋼はH₂S濃度の低い、即ち腐食環境の弱い場合はその効果がより顕著である。しかしB.Pテスト条件では図4に示す如くCu添加のみではUST割れ面積率を20%以下に押えることは不可能である。

3-2. HICに及ぼす低硫化の効果；HICの発生起点は熱間圧延時に長く伸びたII型MnSである。そのため鋼中のS量を低減することは最も重要な対策と考えられ、一般にはS ≤ 0.01%にすることが有効であるとされている⁵⁾。しかし、図4に示すように、S=0.001%の極低SでもHIC感受性は高く、鋼塊の偏析帯にはHICの起点となるに十分なMnSが存在することを示しており、低S化のみでは耐HIC鋼としての目標基準を満すことは出来ない。

3-3. 介在物形態制御の効果；介在物の形態制御は製鋼時の脱酸条件によって、あるいはCa、RE添加等によって行うことが出来る。例えば、Al脱酸されていないセミキルド鋼では介在物の形状が圧延時に伸長しないI型MnS-Oのため、HIC感受性は図5に示すように非常に低い値を示す。しかし、機械的性質が厳しく要求されるラインパイプ用鋼としては不適である。Ca、RE添加による介在物制御の効果は後述する。

3-4. スラブ均熱処理の効果；II型MnSを起点として発生した割れはMn.Pの偏析帯に生じる低温度態異常組織に沿って進展する。このためMn.Pの偏析を分塊圧延前の均熱加熱時、または熱間圧延前のスラブ加熱時に拡散させ、異常組織の発生を減少させることはHIC感受性低減策として容易に考えられる。図6にスラブ加熱の例を示す。加熱時間とともにHIC感受性が低減する効果が認められた。しかし24時間の加熱時間でもなおMn.Pの偏析が認められ熱間圧延後の鋼板には異常組織が発生していた。

3-5. 組織均質化熱処理の効果；ラインパイプ用鋼は機械的特性向上のために、一般に制御圧延

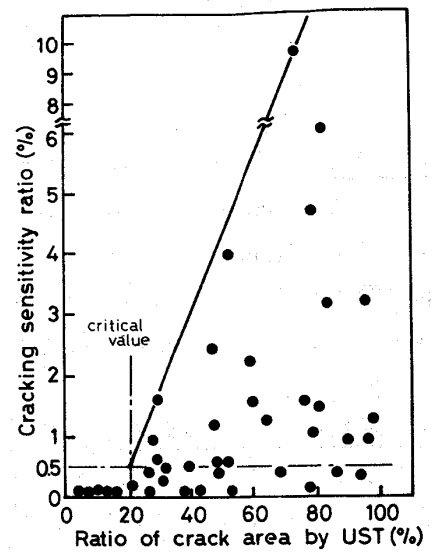


図3 CSRとUST割れ面積率との関係

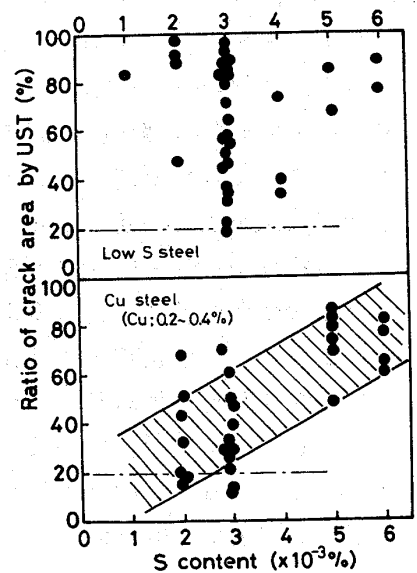


図4 S量の影響

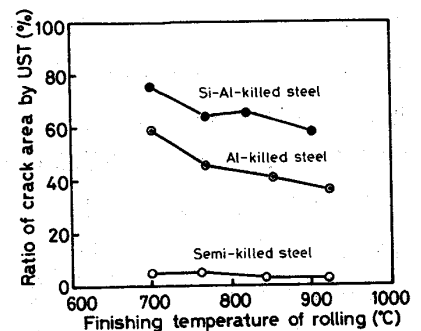


図5 セミキルド鋼の割れ感受性

が行なわれる。この制御圧延組織は均質なものではなく、既に述べたように、異常組織が存在し、これがH I C感受性を高めている。そこで均質化熱処理としてS R, ノルマ, Q T 処理をほどこすことによりH I C感受性が低減することは容易に推定される。実際Q T 処理は制御圧延材に比べてH I C感受性を約1/2に低減する効果がある。しかしこの様な熱処理は制御圧延の優れた材質特性をそこなう恐れがあり、かならずしも有効な対策とは考えられない。さらに、熱間圧延後の冷却速度を極端に遅くして低温変態組織の発生を防止する手法や、高Mn材に対しては逆に急速冷却をおこない均一なベーナイト組織にする手法等が提案され、H I C感受性を低減させると報告されている。しかし量産化を考慮すると有効な対策とは考えられない。

以上、述べてきたH I C防止対策では制御圧延の優れた材質特性をそこなうことなく耐H I C鋼としての目標基準を満足させることは不可能である。著者等らは開発当初より、割れの起点を軽減することが耐H I C対策の本質であると考え、種々検討した結果、Ca, RE処理による介在物形態制御が最も有効であることを見だし、目標基準を満足する耐H I C鋼の開発に成功した。

4. Ca, RE処理による耐H I C鋼の開発

Ca, REは大気および耐火物やスラグ中のOと反応し易く、溶鋼中に酸化物を形成する。さらに比較的高い濃度のSを含有する溶鋼では硫化物やOxysulfideを形成し、これが鋼塊の底部沈澱晶帯に集積しクラスターを形成することはよく知られている。そこで底部沈澱晶帯へのクラスター状硫化物の集積機構および濃厚偏析部の硫化物形態制御機構の解明を目的に数多くのCa, RE処理鋼塊を調査した。その結果、Ca, REによる介在物の形態制御の程度は次式で示す原子濃度比(ACR:Atomic Concentration Ratio)で整理すると統一的に解釈できることを見いだした。

$$\text{有効Ca濃度 } [\%Ca]_{\text{eff}} = [\%Ca] \{1 - 97[\%O]\} \dots \dots (1)$$

$$\text{有効RE濃度 } [\%RE]_{\text{eff}} = [\%RE] - 0.008 \dots \dots (2)$$

([O] = 10~35 ppm)

$$A C R = \frac{W_s}{W_{Ca \text{ or } RE}} \frac{[\%Ca \text{ or } RE]_{\text{eff}}}{[\%S]} \dots \dots (3)$$

Wi ; 下付元素の原子量 $W_s/W_{Ca} = 1/1.25$ $W_s/W_{RE} = 1/4.37$

ここで有効Ca, RE濃度はCa, REの総濃度からアルミナ還元消費されたCa, RE濃度を差し引くことにより、硫化物形態制御に有効に作用したCa, REの濃度を意味し、Ca処理材中の酸化物系介在物組成の測定結果およびRE処理材中の形態別介在物分析などから見積ったものである。大型鋼塊内の形態制

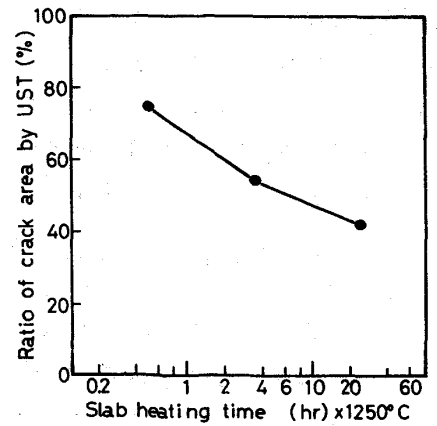


図6 スラブ加熱の影響

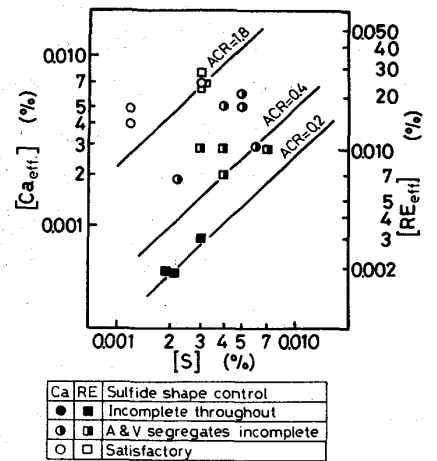


図7 大型鋼塊内の硫化物形態制御

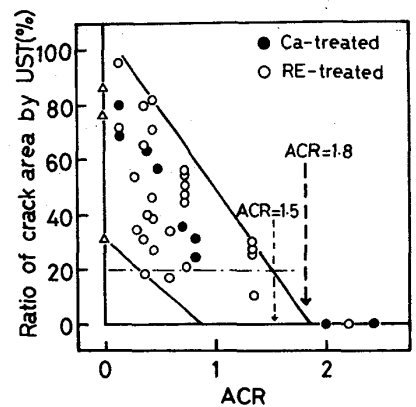


図8 ACRとUST割れ面積率の関係

御状態を調べた結果を図7に示す。ACR ≤ 0.2では鋼塊全体に不十分であるが、ACR = 0.4で偏析部以外はほぼ完全となる。さらにACRが0.4を越えて増加するにつれて偏析部の硫化物形態制御が進行し、ACR = 1.8で完了する。この傾向はCa処理とRE処理で同じである。

一方Ca処理およびRE処理大型鋼塊の底部沈澱晶帯へのクラスター状硫化物の集積は次式の関係を満たすことによって防止出来ることが明らかとなった。

$$[\%Ca] \cdot [\%S]^{0.28} < 1 \times 10^{-3} \dots\dots (4)^{7)}$$

$$[\%RE] \cdot [\%S] < 1 \times 10^{-4} \dots\dots (5)^{9)}$$

Ca, RE処理によりACRを変化させたパイプ用鋼板(%Mn = 1.2~1.9)について、HIC感受性を調べた結果を図8に示す。鋼板はどれも制御圧延を行ったもので、試片は偏析帯の割れ感受性の高い位置から採取したものである。ACRの増加とともにUST割れ面積率は減少し、ACR = 1.8以上では割れの発生が認められなかった。しかしACR = 1.8以上でも(4)(5)式を満足しない場合には、鋼塊底部沈澱晶帯に相当する位置より採取した試片には、クラスター状硫化物に起因するHICの発生が認められた。(4)(5)式を満足し、さらにACRが1.8以上の場合、鋼塊のいかなる部分にもHICが発生しないものを得ることが出来た。耐HIC鋼開発の目標基準UST割れ面積率20%以下を得るためには、ACR ≥ 1.5および(4)(5)式を満たすように鋼中のCa, RE, S量を緻密に管理する必要があり、この目標基準を達成した鋼板をHIC Free Steelと呼ぶ。Ca, RE処理された鋼板は材質特性、特に靱性向上の効果があり、この場合は小さいACR値で十分である。HIC特性および材質特性の向上のための最適領域を図9の斜線域で示し、これを既報の“RE領域”⁹⁾に対して“Ca領域”と呼ぶ。

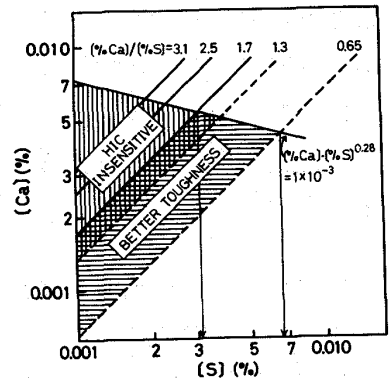


図9 “Ca領域”

5. 結言 耐HIC鋼開発の目標基準をUST割れ面積率20%以下と設定し、種々の割れ防止対策を検討した結果、Ca, REおよびS量の緻密な濃度管理のもとにおける介在物形態制御が最も有効であることを明らかにし、図10に示すような耐HIC鋼の開発に成功した。

引用文献 1)小若ら；住友金属、27(1975)、P.12 2)中井；鉄と鋼、64(1978)、S291 3)倉橋ら；鉄と鋼、64(1978)、S292 4)池田ら；鉄と鋼、61(1975)、S237 5)村田ら；鉄と鋼、61(1975)、S236 6)稲垣ら；鉄と鋼、64(1978)、S838 7)拜田ら；鉄と鋼、64(1978)、P.1538 8)拜田ら；鉄と鋼、64(1978)、S122 9)桜谷ら；鉄と鋼、62(1976) P.1653

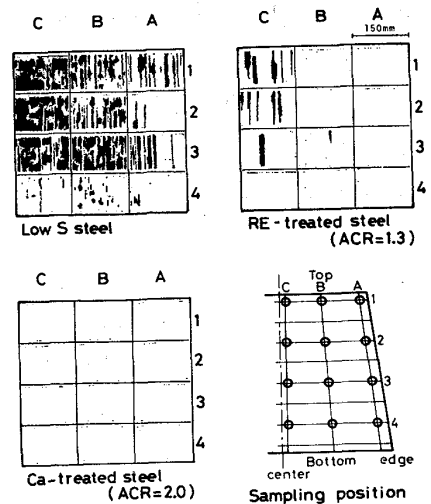


図10 低S材と耐HIC鋼の比較